

Geometriegradienten im zweikomponentigen, quasirelativistischen Formalismus und ihre Anwendung

von Diplom-Chemiker Norbert Langermann
aus Berlin

Von der Fakultät II
— Mathematik und Naturwissenschaften —
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
— Dr. rer. nat. —
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitz: Prof. Dr. Herbert Schumann
Berichter: Prof. Dr. Christoph van Wüllen
Berichter: Prof. Dr. Martin Schoen

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Februar 2004

Berlin 2004
D83

*Meiner Frau Sonja und
meiner Tochter Jasmin*

Ich danke Herrn Prof. van Wüllen, für die Überlassung des Themas, die interessanten und anregenden Diskussionen, die mich an das Gebiet der relativistischen Quantenchemie herangeführt haben, sowie für die gute Betreuung dieser Arbeit.

Meiner Frau Sonja danke ich für ihre Geduld während der schwierigeren Phasen der Arbeit, ihre Unterstützung und den Rückhalt den sie mir während dieser Zeit gab.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herleitung eines zweikomponentigen Hartree–Fock–Verfahrens und eines zweikomponentigen Geometriegradienten im Rahmen der Hartree–Fock– und Dichtefunktionaltheorie sowie deren Anwendung.

In Kapitel III wird der zweikomponentige Dichtefunktionalformalismus für die Anwendung im Hartree–Fock–Fall erweitert. Dadurch ist es möglich neben Hartree–Fock– und Dichtefunktionalmethoden auch Dichtefunktionale mit exaktem Austausch wie z.B. B3LYP einzusetzen. Die geschickte Aufteilung der Operatoren mit Hilfe der Pauli–Spinmatrizen läßt eine besonders effiziente Implementation in bestehende, einkomponentige Quantenchemieprogramme zu. In dieser Arbeit wird dieser zweikomponentige Formalismus zusammen mit der ZORA(MP)–Näherung für relativistische Effekte verwendet (*zeroth order regular approximation for relativistic effects with model potentials*). Die Formulierung des zweikomponentigen Verfahrens ist dabei so allgemein, daß weitere zweikomponentige, relativistische Näherungen leicht hinzugefügt werden können.

Kapitel IV beschäftigt sich mit der Herleitung des Geometriegradienten für die in Kapitel III beschriebenen zweikomponentigen Verfahren. Auch hier wird besonderes Augenmerk auf die effiziente Implementation in bestehende Programme gelegt. Mit Hilfe dieses Gradienten ist es nun möglich, effizient und vollautomatisch Strukturen von mehratomigen Molekülen schwerer Elemente zu optimieren. Prinzipiell ist der hier hergeleitete Gradient mit beliebigen zweikomponentigen, relativistischen Näherungen zu verwenden, es müssen lediglich die Ableitungen der Matrixelemente des Einelektronenoperators nach Kernkoordinaten zur Verfügung stehen. Für die in dieser Arbeit verwendete ZORA(MP)–Näherung leite ich diese Ausdrücke in Anhang B her. Die effiziente Integration in das hier erweiterte Programm TURBOMOLE führt dazu, daß die Rechenzeit einer vollständigen Geometrieoptimierung auf zweikomponentigem, relativistischem Niveau nur etwa das Zwei– bis Dreifache der einer vergleichbaren skalarrelativistischen Rechnung beträgt.

Abschließend werden in Kapitel V Rechnungen mit den in dieser Arbeit beschriebenen Methoden vorgestellt. Vergleiche von vierkomponentigen, vollrelativistischen Dirac–Hartree–Fock–Rechnungen mit zweikomponentigen Hartree–Fock–Rechnungen im Rahmen der ZORA(MP)–Näherung zeigen die Güte dieser Näherung auf. Vergleiche numerisch ermittelter Geometrien zweiatomiger Moleküle mit den aus dem hier beschriebenen analytischen Gradienten erhaltenen verifizieren den Geometriegradienten des zweikomponentigen Formalismus. Die Gegenüberstellung von berechneten Bindungslängen und Dissoziationsenergien zweiatomiger Moleküle mit experimentellen Daten und Ergebnissen anderer Arbeiten zeigt, daß die ZORA(MP)–Näherung in Kombination mit analytischen Gradienten in der Lage ist, experimentelle Daten gut vorherzusagen und praktisch gleichwertig zu vierkomponentigen Rechenmethoden ist. Schließlich werden ZORA(MP)–Rechnungen an mehratomigen Molekülen vorgestellt, die wegen fehlender Geometriegradienten bislang nicht auf relativistischem Allelektronenniveau durchgeführt werden

konnten. Besonders die Geometrien der Verbindungen $(116)X_2$ ($X=F, Cl, I, At, (117)$) (Element (116): *eka*-Polonium, Element (117): *eka*-Astat) zeigen große Spin-Bahn-Effekte, die nur durch das Vorhandensein neuer Arten chemischer Bindungen erklärt werden können.

Tabelle der verwendeten Symbole

Ψ	Wellenfunktion
Ψ^L	Große Komponente der Wellenfunktion
Ψ^S	Kleine Komponente der Wellenfunktion
ϕ	Einelektronenwellenfunktion (Orbital)
χ	Basisfunktion
$C_{\mu i \alpha}$	Molekülorbitalkoeffizient der μ -ten α -Spin-Basisfunktion zum i -ten Orbital
c	Lichtgeschwindigkeit
m	Masse
$\vec{\sigma}$	Vektor der Pauli-Spinmatrizen $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$
\hat{h}	Einelektronenoperator
\hat{h}_D	Dirac-Einelektronenoperator
\hat{h}^{ZORA}	ZORA-Einelektronenoperator
$\hat{h}^{\text{ZORA(MP)}}$	ZORA(MP)-Einelektronenoperator
\hat{h}^{NR}	Nichtrelativistischer Einelektronenoperator
\hat{h}^{SRK}	Skalarrelativistische Korrektur zu \hat{h}^{NR}
\hat{h}^{SO}	Spin-Bahn-Operator ($\hat{h}^{\text{SO}} = \sigma_x \hat{h}^{(x)} + \sigma_y \hat{h}^{(y)} + \sigma_z \hat{h}^{(z)}$)
$\hat{h}^{(0)}$	$= \hat{h}^{\text{NR}} + \hat{h}^{\text{SRK}}$, skalarrelativistischer Einelektronenoperator
$\hat{h}^{(x)}$	x -Komponente des Spin-Bahn-Operators
$\hat{h}^{(y)}$	y -Komponente des Spin-Bahn-Operators
$\hat{h}^{(z)}$	z -Komponente des Spin-Bahn-Operators
\hat{p}	Impulsoperator, $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$, bzw. $\hat{p} = -i\vec{\nabla}$ in atomaren Einheiten ($\hbar = 1$)
\hat{J}	Coulomb-Operator
\hat{K}	Austauschoperator
\hat{F}	Fock-Operator ($\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K}$)
F_{XC}	Austausch-Korrelationsfunktional
V	Potential
\tilde{V}	Modellpotential
V_N	Kern-Potential
V_{Coul}	Coulomb-Potential
V_{XC}	Austausch-Korrelationspotential
V_{LDA}	Austausch-Korrelationspotential der LDA-Näherung

ε_i	Orbitalenergie des i -ten Orbitals
E_{1e}	Einelektronenenergie
E_{Coul}	Coulomb-Energie
E_{Exch}	Austauschenergie
E_{XC}	Austausch-Korrelations-Energie
ρ	Elektronendichte
ρ_α	α -Spin-Elektronendichte
ρ_β	β -Spin-Elektronendichte
\vec{s}	Vektor der Spinmagnetisierung mit den Komponenten m_x, m_y, m_z
s	Länge des Vektors \vec{s}
$\gamma_{\alpha\alpha}$	$= \vec{\nabla}\rho_\alpha \cdot \vec{\nabla}\rho_\alpha$
$\gamma_{\alpha\beta}$	$= \vec{\nabla}\rho_\alpha \cdot \vec{\nabla}\rho_\beta$
$\gamma_{\beta\beta}$	$= \vec{\nabla}\rho_\beta \cdot \vec{\nabla}\rho_\beta$
\mathbb{D}	Dichtematrix, $\mathbb{D} = \begin{pmatrix} \mathbb{D}^{(\alpha\alpha)} & \mathbb{D}^{(\alpha\beta)} \\ \mathbb{D}^{(\beta\alpha)} & \mathbb{D}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} = \mathbb{1}_2 \mathbb{D}^{(0)} + \sigma_x \mathbb{D}^{(x)} + \sigma_y \mathbb{D}^{(y)} + \sigma_z \mathbb{D}^{(z)}$
$\mathbb{D}^{(\alpha\alpha)}$	$\alpha\alpha$ -Anteil der Dichtematrix \mathbb{D}
$\mathbb{D}^{(\alpha\beta)}$	$\alpha\beta$ -Anteil der Dichtematrix \mathbb{D}
$\mathbb{D}^{(\beta\alpha)}$	$\beta\alpha$ -Anteil der Dichtematrix \mathbb{D}
$\mathbb{D}^{(\beta\beta)}$	$\beta\beta$ -Anteil der Dichtematrix \mathbb{D}
$\mathbb{D}^{(0)}$	Gesamtdichtematrix
$\mathbb{D}^{(x)}$	x -Spindichtematrix
$\mathbb{D}^{(y)}$	y -Spindichtematrix
$\mathbb{D}^{(z)}$	z -Spindichtematrix
$D_{\mu\nu}$	Element (μ, ν) Der Dichtematrix \mathbb{D}
$\tilde{\mathbb{D}}$	„Energiegewichtete“ Dichtematrix
\mathbb{S}	Überlappmatrix mit den Elementen $S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu \chi_\nu \rangle$
$\langle a b \rangle$	Bracket-Schreibweise: $\langle a b \rangle = \int a^*(\vec{r})b(\vec{r}) \, d\vec{r}$
$\langle a \hat{O} b \rangle$	Bracket-Schreibweise: $\langle a \hat{O} b \rangle = \int a^*(\vec{r})\hat{O}b(\vec{r}) \, d\vec{r}$
$(ab cd)$	Mulliken-Schreibweise für Zweielektronenintegrale: $(ab cd) = \iint a^*(\vec{r}_1)b(\vec{r}_1)\frac{1}{r_{12}}c^*(\vec{r}_2)d(\vec{r}_2) \, d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2$

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Relativistische quantenchemische Verfahren	5
1	Eliminierung der kleinen Komponente (ESC)	6
2	<i>Zeroth Order Regular Approximation</i> (ZORA)	7
2.1	<i>Scaled</i> ZORA (sZORA)	9
2.2	ZORA mit Modellpotential (ZORA(MP))	9
3	Die Foldy–Wouthuysen–Transformation (FW)	9
4	Die Douglas–Kroll–Transformation (DK)	12
5	Relativistische effektive Rumpfpotentiale (RECP)	14
III	Zweikomponentiger Formalismus	15
1	Zweikomponentiger LCAO–Ansatz	15
2	Aufteilung der Operatoren	16
3	Aufteilung der Dichtematrix	17
4	Zweikomponentiges ZORA(MP)	18
5	Der zweikomponentige Coulomb–Operator	19
6	Der zweikomponentige Austauschoperator	19
7	Zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie (DFT)	20
8	Besonderheiten bei geschlossenschaligen Elektronenkonfigurationen	22
9	Details der Implementation	23
IV	Der Geometriegradient	25
1	Die Ableitung der Hartree–Fock–Energie	25
1.1	Ableitung der Energiebeiträge	26
2	Die Ableitung des Austausch–Korrelationsfunktionals	28
3	Details der Implementation	30
V	Anwendungen	31
1	Vergleiche mit Dirac–Hartree–Fock und Validierung des Gradienten an zweiatomigen Molekülen	31
2	Bindungslängen und Dissoziationsenergien: Vergleiche mit anderen Arbeiten	33
2.1	Monohydride der <i>p</i> –Blockelemente der 6. und 7. Periode	33
2.2	Thalliumiodid, Thalliumastatid, (113)(117), Bleioxid, Bleisulfid	36
3	Spin–Bahn–Effekte in mehratomigen Molekülen	38
3.1	η^5 –Cyclopentadienylthallium	38
3.2	PbH ₄	39
3.3	BiHFI	39
3.4	Element–(116)–Hydrid und –Halogenide	40

VI Zusammenfassung	47
A Details zu Kapitel III	51
1 Dichtematrizen im zweikomponentigen Formalismus	51
2 Eigenschaften des Coulomb-Operators	54
3 Eigenschaften des Austauschoperators	55
4 Matrixelemente des gradientenkorrigierten Austausch-Korrelationspotentials	58
5 Geschlossenschalige Systeme	60
B Details zu Kapitel IV	63
1 Die Geometrieableitung des Hartree-Fock-Energieausdrucks	63
2 Die Geometrieableitung der Matrixelemente des ZORA(MP)-Einelektronenoperators	66
3 Der Geometriegradient der gradientenkorrigierten Austausch-Korrelationspotentiale (GGA)	67
4 Numerische Integration: Berücksichtigung der Ableitungen der Gitterpunkte	69
C Gesamtenergien der berechneten Strukturen	73
D Verwendete Basissätze	77
Literatur	79

Tabellenverzeichnis

1	Vergleiche mit Dirac-Coulomb und Validierung des Gradienten	32
2	Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien der Monohydride der <i>p</i> -Block- Elemente der 6. Periode	34
3	Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien der Monohydride der <i>p</i> -Block- Elemente der 7. Periode	35
4	Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien verschiedener zweiatomiger Verbindungen von <i>p</i> -Block-Elementen der 6. und 7. Periode	37
5	Spin-Bahn-Effekte auf den Tl-Cp-Abstand und die Dissoziationsenergie des TlCp	38
6	Spin-Bahn-Effekte auf die Geometrie und Dissoziationsenergie von PbH ₄	39
7	Geometrien und Energiebarriere der Inversion von BiHFI	40
8	Spin-Bahn-Effekte auf Geometrien und die Energiebarriere der Inversion von BiHFI	40
9	Bindungslängen und -winkel in (116)X ₂ , (X=H, F, Cl, Br, I, At, (117))	42

Abbildungsverzeichnis

1	Kombination der $p_{3/2,1/2^-}$ und $p_{3/2,3/2^-}$ -Orbitale mit $p_{1/2}$ - $p_{3/2,1/2^-}$ -Hybridorbitalen des Liganden im gewinkelten (116)X ₂	43
---	---	----

2	Kombination eines $p_{3/2,1/2}$ -Orbitals mit $p_{1/2}$ - $p_{3/2,1/2}$ -Hybridorbitalen im linearen (116) X_2	43
3	Kombination der $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale im linearen (116) X_2	43
4	Kombination der $p_{3/2,1/2}$ - und $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale im gewinkelten (116) X_2	44
5	Kombination der $p_{3/2,1/2}$ -Orbitale im linearen (116) X_2	44
6	MO-Diagramm der Wechselwirkungen der $p_{3/2}$ -Spinorbitale des linearen (116) X_2	45

I Einleitung

Im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts wurden zwei Theorien entwickelt, die zu einer grundlegenden Veränderung des Verständnisses der Physik führten. Albert Einstein entwickelte die spezielle Relativitätstheorie [1] — eine Folgerung aus der Lorentzinvarianz der Maxwellgleichungen und der Forderung nach einer einheitlichen Transformation ruhender und bewegter Systeme sowohl in der Mechanik als auch in der Elektrodynamik — und Erwin Schrödinger veröffentlichte die von ihm, Heisenberg und anderen entwickelte Schrödingergleichung zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme [2, 3, 4, 5].

Früh wurde klar, daß die Schrödingergleichung nicht alle experimentellen Beobachtungen qualitativ korrekt beschreiben kann. Man erkannte, daß die Einbeziehung der speziellen Relativitätstheorie in die Quantenmechanik für eine korrekte Beschreibung von Atomen unabdingbar ist. Der erste Versuch, beide Theorien zusammenzuführen wurde von Klein und Gordon unternommen [6, 7]. Die Klein–Gordon–Gleichung liefert wegen des enthaltenen Wurzelausdrucks jedoch sowohl positive als auch negative Energiezustände. Es war damals noch nicht klar, wie das zu interpretieren sei. Ferner kann die Bewegung von Elektronen mit der Klein-Gordon-Gleichung nicht korrekt beschrieben werden, da der Spin in dieser nicht behandelt wird und die resultierenden Wellenfunktionen nicht antisymmetrisch sind. Infolgedessen stimmt die berechnete Feinstruktur des Spektrums des Wasserstoffatoms nicht mit dem Experiment überein. Die Akzeptanz der Gleichung war dementsprechend klein. Heute ist klar, daß Eigenfunktionen zu positiven Eigenwerten der Klein-Gordon-Gleichung Bosonen und die zu negativen Eigenwerten deren Antiteilchen beschreiben.

1928 veröffentlichte Paul Adrien Maurice Dirac die nach ihm benannte Gleichung, mit der es gelang, Relativitätstheorie und Quantenmechanik so zu vereinigen, daß eine korrekte Beschreibung elektronischer Zustände möglich ist [8, 9]. Auch die Dirac–Gleichung führt zu positiven *und* negativen Eigenwerten, die elektronischen bzw. positronischen Zuständen entsprechen. Positronen wurden erst im Jahre 1932 entdeckt, bis dahin blieb der Dirac–Gleichung die volle Anerkennung versagt.

Die Relevanz der relativistischen Quantenmechanik für chemische Systeme wurde lange Zeit unterschätzt. Dirac selber schrieb 1929:

The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei.

P. A. M. Dirac, 1929 [10]

Erst Mitte der 70er Jahre wurde die Bedeutung der Relativitätstheorie für die theoretische Chemie erkannt. Vor allem Bindungsenergien schwerer und superschwerer Elemente konnten nur unter Einbeziehung relativistischer Effekte mit guter Genauigkeit vorhergesagt werden [11, 12]. Heute wird allgemein akzeptiert, daß die Berücksichtigung relativistischer Effekte für die Chemie schwerer Elemente absolut notwendig ist.

Leider gestaltet sich das Lösen der Dirac-Gleichung sehr schwierig und zeitaufwendig, da immer elektronische *und* positronische Lösungen der Gleichung existieren und die Trennung der beiden nicht trivial ist. Neben den sogenannten vollrelativistischen, vierkomponentigen Rechenmethoden¹, die sowohl den elektronischen als auch den positronischen Anteil der Wellenfunktion berücksichtigen und direkt auf der Dirac-Gleichung basieren, wurden und werden daher auch Verfahren entwickelt, die beiden Anteile voneinander zu trennen.

Eine Möglichkeit diese Trennung zu erreichen ist, den Dirac-Operator so zu transformieren, daß keine Kopplung zwischen der „großen“ (elektronischen) und „kleinen“ (positronischen) Komponente der Wellenfunktion auftritt. Dies ist allerdings nur für freie Teilchen, also ohne externes Potential, exakt möglich. Ist ein externes Potential, z.B. das eines Atomkerns, vorhanden, muß die Transformation des Operators in einer Reihe entwickelt werden. Der erste Versuch einer solchen Reihenentwicklung geht auf Foldy und Wouthuysen zurück [13]. Die Foldy-Wouthuysen-Transformation führt allerdings bei einem Abbruch der Reihenentwicklung zu singulären Hamiltonoperatoren, die nicht in variationellen Rechnungen verwendet werden können. Durch einen anderen Ansatz gelang es Douglas und Kroll, diese Probleme zu vermeiden und auch bei einem Abbruch der Reihenentwicklung einen regulären Operator zu erhalten [14]. Sind große und kleine Komponente entkoppelt, kann der zur großen Komponente gehörende Anteil des Dirac-Operators verwendet werden, um ausschließlich elektronische Lösungen zu erhalten. Dies führt zu zweikomponentigen Verfahren, in denen nur α - und β -Anteil der großen Komponente betrachtet werden.

Ein weiterer Ansatz, der zu relativistischen, zweikomponentigen Formalismen führt, ist die Eliminierung der kleinen Komponente². Die Dirac-Gleichung wird dabei als Gleichungssystem betrachtet und so umgeformt, daß die kleine Komponente durch die große Komponente ausgedrückt wird. Der erhaltene Hamiltonoperator hängt von der Energie des Systems ab, wodurch die Anwendbarkeit stark eingeschränkt ist. Er läßt sich aber in einer Reihe entwickeln, die bei einem Reihenabbruch die Energieabhängigkeit entfernt. Das führt zu den von van Lenthe *et al.* entwickelten regulären Näherungen nullter und erster Ordnung für relativistische Effekte³ [15, 16, 17]. Diese Näherungen sind nicht eichinvariant, das heißt bei einer Änderung des exter-

¹Sowohl die elektronische als auch die positronische Komponente der Wellenfunktion bestehen ihrerseits aus einem α - und einem β -Spin-Anteil. Insgesamt besteht die Wellenfunktion also aus vier Komponenten.

² *elimination of the small component*, ESC

³ *zeroth-order regular approximation*, ZORA, Abbruch nach dem nullten Glied der Reihenentwicklung, und *first-order regular approximation*, FORA, Abbruch nach dem ersten Glied der Reihenentwicklung

nen Potentials ändert sich die Energie des Systems nicht in gleichem Maße. Eine Möglichkeit dieses Problem in den Griff zu bekommen ist die Einführung eines Modellpotentials in den ZORA-Operator. Dieser Ansatz führt zu der ZORA(MP)-Näherung von van Wüllen [18, 19], die ich in dieser Arbeit verwende.

Auch mittels störungstheoretischer Ansätze lassen sich relativistische Effekte bis zu einem gewissen Grad in quantenchemische Rechnungen einbeziehen. Dieser Ansatz liefert jedoch nur bis zu Elementen der 5. Periode des Periodensystems zufriedenstellende Ergebnisse. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen.

Bislang sind relativistische Allelektronenrechnungen sehr zeitaufwendig. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten zweikomponentigen Hartree-Fock-Verfahren und van Wüllens zweikomponentigem Dichtefunktionalverfahren [20] ist eine effiziente Implementierung in bestehende Quantenchemieprogramme möglich (Kapitel III). Man profitiert dabei von der großen Erfahrung, die in bestehende nicht- und skalarrelativistische Programme eingeflossen ist, was auch die Berechnung großer Moleküle erlaubt. Das vorgestellte Verfahren ist prinzipiell unabhängig vom verwendeten Eielektronenoperator, es müssen lediglich dessen Matrixelemente vorliegen. Dadurch können neben dem bereits implementierten ZORA(MP)-Verfahren weitere relativistische Näherungen leicht hinzugefügt werden.

Die Berechnung der Strukturen von Molekülen schwerer Elemente gestaltet sich bisher recht aufwendig, da nur in wenigen relativistischen Quantenchemieprogrammen analytische Geometriegradienten vorhanden sind. So lassen sich nur die Geometrien zweiatomiger Moleküle oder solcher hoher Symmetrie mit vertretbarem Aufwand optimieren. Mit dem in Kapitel IV entwickelten Geometriegradienten ist es nun möglich, Strukturen beliebiger mehratomiger Moleküle schwerer Elemente mit vergleichsweise geringem Aufwand zu erhalten. Auch bei der Herleitung des Geometriegradienten wurde besonderer Wert auf die leichte und effiziente Integration in bestehende Programme gelegt. Um den Gradienten auf andere als die hier verwendete ZORA(MP)-Näherung anwenden zu können, ist lediglich die Bereitstellung der Ableitung der Matrixelemente des Eielektronenoperators erforderlich. Im Rahmen der ZORA(MP)-Näherung wird für eine vollautomatische, zweikomponentige Geometrieoptimierung nur etwa das Zwei- bis Dreifache der Zeit einer entsprechenden einkomponentigen, skalarrelativistischen Optimierung benötigt.

Die hier vorgestellten Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit in eine modifizierte Version des Programmpakets TURBOMOLE [21] integriert. Kapitel V stellt mit dieser Implementation erhaltene Ergebnisse vor. Der Vergleich zweiatomiger Rechnungen mit vierkomponentigen Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen zeigt die Qualität der ZORA(MP)-Näherung im Hartree-Fock-Verfahren. Umfangreiche Vergleiche mit Literaturdaten belegen die Anwendbarkeit des vorgestellten zweikomponentigen Verfahrens und des Geometriegradienten. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführten Rechnungen an Element-(116)-Dihalogeniden zeigen sehr große Spin-Bahn-Effekte auf die Geometrie der Moleküle, die nur unter Einbeziehung neuer Arten chemischer Bindungen erklärt werden können, wie sie nur bei schweren Elementen auftreten.

II Relativistische quantenchemische Verfahren

Bereits in den 1920er Jahren wurde klar, daß die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung nicht ausreicht, um die Elektronenstruktur von Atomen korrekt zu beschreiben. Der Elektronenspin mußte als Postulat in die Theorie eingeführt werden, und die Beobachtungen am Spektrum des Wasserstoffatoms konnten mit der nichtrelativistischen Theorie nicht erklärt werden. Wird der relativistische Ausdruck für die kinetische Energie eines freien Teilchens, $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, verwendet, um daraus einen Operator der kinetischen Energie zu konstruieren, gelangt man zu⁴

$$i \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \sqrt{-c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4} \Psi(\vec{r}, t). \quad (1)$$

Der Wurzeloperator in dieser Gleichung führt jedoch zu großen Problemen bei ihrer Anwendung. Durch Quadrieren der Operatoren erhält man die Klein-Gordon-Gleichung [6, 7]

$$-\frac{\partial^2 \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = (-c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4) \Psi(\vec{r}, t). \quad (2)$$

Die Klein-Gordon-Gleichung beschreibt allerdings keine Fermionen (Teilchen halbzahligen Spins, z.B. Elektronen), sondern Bosonen (Teilchen ganzzahligen Spins). Dirac gelang es schließlich, einen lorentzinvarianten Operator aufzustellen, der Fermionen beschreiben kann [8]. Alle im folgenden vorgestellten Verfahren sind letztendlich Näherungen der Dirac-Gleichung⁵:

$$\begin{aligned} \hat{h}_D \Psi &= [c \vec{\alpha} \hat{p} + (\beta - 1) m c^2 + V] \Psi = E \Psi \\ \begin{pmatrix} V & c \vec{\sigma} \hat{p} \\ c \vec{\sigma} \hat{p} & V - 2 m c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} &= E \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3)$$

mit

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbb{1}_2 & 0 \\ 0 & -\mathbb{1}_2 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

$\vec{\sigma}$ ist der Vektor der Pauli-Spinmatrizen

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = \left(\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right). \quad (5)$$

⁴ In atomaren Einheiten: $\hbar = m = 1$, m wird jedoch zur Übersichtlichkeit weiterhin aufgeführt.

⁵ Die korrekte Form der Dirac-Gleichung ist

$$\begin{pmatrix} V + m c^2 & c \vec{\sigma} \hat{p} \\ c \vec{\sigma} \hat{p} & V - m c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix}.$$

Das Spektrum des Dirac-Operators beinhaltet elektronische Zustände mit Energien größer als Null genauso wie positronische Zustände mit Energien kleiner als Null. Die elektronischen Zustände bilden unterhalb von $E = m c^2$ ein diskretes Eigenwertspektrum, oberhalb davon das nichtbindende Kontinuum. Die positronischen Zustände dagegen bilden ein Kontinuum bei $E < -m c^2$ und ein diskretes Spektrum bei $E \geq -m c^2$. Um die Energien der elektronischen Zustände mit den Energien nichtrelativistischer Rechnungen vergleichen zu können, wird die Energieskala um $-m c^2$ verschoben und man gelangt zu Gl. (3).

Die Wellenfunktion $\Psi = \begin{pmatrix} \Psi^L \\ \Psi^S \end{pmatrix}$ ist ein vierkomponentiger Vektor. Ψ^L und Ψ^S beinhalten auch den Spin und sind zweikomponentig.

$$\Psi^L = \begin{pmatrix} \Psi_\alpha^L \\ \Psi_\beta^L \end{pmatrix} \quad \Psi^S = \begin{pmatrix} \Psi_\alpha^S \\ \Psi_\beta^S \end{pmatrix} \quad (6)$$

Die Dirac-Gleichung beschreibt nur die Bewegung von einem Elektron. Um Mehrteilchensysteme zu beschreiben, kann die Dirac-Gleichung als effektiver Einelektronenoperator in einem *self-consistent-field*-Verfahren (SCF) eingesetzt werden. Dies führt — analog zum nichtrelativistischen Hartree-Fock-Verfahren — zum Dirac-Hartree-Fock-Verfahren (DHF).

Wird das nichtrelativistische Coulomb-Potential

$$V_{Coul} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung verwendet, gelangt man zum Dirac-Coulomb-Verfahren (DC). Dabei wird jedoch vernachlässigt, daß die Wechselwirkung der Elektronen untereinander durch die Lichtgeschwindigkeit begrenzt wird und auch magnetische Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Aus der Quantenelektrodynamik wurde der Breit-Operator entwickelt, der diesen zusätzlichen Beiträgen näherungsweise Rechnung trägt:

$$V_{Breit} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\vec{\alpha}_i \vec{\alpha}_j}{r_{ij}} - \frac{1}{2} (\vec{\alpha}_i \vec{\nabla}_i) (\vec{\alpha}_j \vec{\nabla}_j) r_{ij}. \quad (8)$$

Häufig wird der letzte Term weggelassen. Dann gelangt man zum Gaunt-Operator, in dem das Coulomb-Potential nur durch die magnetische Wechselwirkung der Elektronen korrigiert wird:

$$V_{Gaunt} = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\vec{\alpha}_i \vec{\alpha}_j}{r_{ij}}. \quad (9)$$

Da das DHF-Verfahren kompliziert und die Trennung von elektronischen und positronischen Eigenwerten nicht trivial ist, wurden Verfahren entwickelt, die große und kleine Komponente (Ψ^L bzw. Ψ^S) voneinander zu entkoppeln oder die kleine Komponente vollständig zu eliminieren. Im folgenden sollen einige wichtige heute gebräuchliche Varianten vorgestellt werden.

1 Eliminierung der kleinen Komponente (ESC)

Um zu einem zweikomponentigen Ausdruck für die große Komponente Ψ^L der Dirac-Wellenfunktion zu gelangen, kann man die kleine Komponente Ψ^S eliminieren. Schreibt man die Dirac-Gleichung (3) in ein Gleichungssystem („*split notation*“) um, gelangt man zu

$$V\Psi^L + c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^S = E\Psi^L \quad (10a)$$

$$c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^L + (V - 2mc^2)\Psi^S = E\Psi^S. \quad (10b)$$

Löst man (10b) nach Ψ^S auf, erhält man

$$\Psi^S = \frac{1}{2mc^2 + E - V} c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^L = \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right)^{-1} c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^L \equiv \hat{X}\Psi^L. \quad (11)$$

\hat{X} ist der Operator der Eliminierung der kleinen Komponente. In (10a) eingesetzt:

$$V\Psi^L + \frac{1}{2mc^2} c\vec{\sigma}\hat{p} \left(1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right)^{-1} c\vec{\sigma}\hat{p}\Psi^L = E\Psi^L. \quad (12)$$

Dies liefert den Hamiltonoperator nach Eliminierung der kleinen Komponente \hat{h}_{esc} :

$$\hat{h}_{\text{esc}} = V + \frac{1}{2mc^2} c\vec{\sigma}\hat{p} \left(1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right)^{-1} c\vec{\sigma}\hat{p}. \quad (13)$$

Durch die Energieabhängigkeit ist \hat{h}_{esc} nicht hermitesch und führt dementsprechend auch nicht zu zueinander orthogonalen Orbitalen. Dieses Problem läßt sich durch eine Reihenentwicklung von $\left(1 - \frac{V-E}{2mc^2}\right)^{-1}$ lösen:

$$\left(1 - \frac{V - E}{2mc^2}\right)^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{V - E}{2mc^2}\right)^k \quad (14)$$

Abbruch der Reihe nach $k = 1$ entfernt die Energieabhängigkeit. Dies liefert den Pauli-Hamiltonoperator:

$$\hat{h}_{\text{Pauli}} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + V - \frac{1}{8m^3c^2}\hat{p}^4 + \frac{1}{8m^2c^2}(\Delta V) + \frac{1}{4m^2c^2}\vec{\sigma}(\vec{\nabla}V \times \hat{p}). \quad (15)$$

Dieser Operator ruft jedoch einige Probleme hervor. Der nach unten nicht begrenzte *mass-velocity*-Term $-\frac{1}{8m^3c^2}\hat{p}^4$ führt bei hohen Impulsen zum variationellen Kollaps. Der Darwin-Term $\frac{1}{8m^2c^2}(\Delta V)$ führt zu singulärem Verhalten bei punktförmigen Atomkernen, und auch der Spin-Bahn-Term $\frac{1}{4m^2c^2}\vec{\sigma}(\vec{\nabla}V \times \hat{p})$ ist nach unten nicht begrenzt. Der Pauli-Operator läßt sich daher nur in störungstheoretischen Rechnungen erster Ordnung sinnvoll einsetzen und soll hier nicht weiter behandelt werden.

2 Zeroth Order Regular Approximation (ZORA)

Wie van Lenthe *et al.* gezeigt haben, lassen sich die im Pauli-Operator auftretenden Probleme elegant lösen [15, 16, 17, 22, 23]. Durch geschicktes Umformen des energieabhängigen Terms in \hat{h}_{esc} (Gl. (13)),

$$\left(1 + \frac{E - V}{2mc^2}\right)^{-1} = \frac{2mc^2}{2mc^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right)^{-1}, \quad (16)$$

gelangt man zu folgender Form des Hamiltonoperators nach Eliminierung der kleinen Komponente:

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{esc}} &= V + \frac{1}{2mc^2} c\vec{\sigma}\hat{p} \frac{2mc^2}{2mc^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right)^{-1} c\vec{\sigma}\hat{p} \\ &= V + \vec{\sigma}\hat{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right)^{-1} \vec{\sigma}\hat{p}. \end{aligned} \quad (17)$$

$\left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right)^{-1}$ kann man analog zu (14) in einer Reihe nach $\frac{E}{2mc^2 - V}$ entwickeln:

$$\left(1 + \frac{E}{2mc^2 - V}\right)^{-1} = \left(1 - \frac{E}{V - 2mc^2}\right)^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{E}{V - 2mc^2}\right)^k. \quad (18)$$

\hat{h}_{esc} ist dann

$$\hat{h}_{\text{esc}} \approx V + \vec{\sigma}\hat{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \vec{\sigma}\hat{p} - \vec{\sigma}\hat{p} \left(\frac{c^2}{2mc^2 - V}\right) \frac{E}{2mc^2 - V} \vec{\sigma}\hat{p} + \dots \quad (19)$$

Ein Abbruch der Reihenentwicklung nach dem nullten Glied führt zur *zeroth order regular approximation* (ZORA):

$$\hat{h}_{\text{ZORA}} = V + \vec{\sigma}\hat{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \vec{\sigma}\hat{p}. \quad (20)$$

Ein Abbruch nach dem ersten Glied der Reihe führt zur *first order regular approximation* (FORA). Da der resultierende Operator jedoch ähnliche Probleme aufwirft wie der Pauli-Hamiltonoperator, wird FORA hier nicht weiter behandelt. Weitere Methoden, die prinzipiell auf dieser Entwicklung basieren, sind IORA⁶ [24] und eine von Klopper *et al.* entwickelte ZORA-Variante [25], die jedoch bislang nur untergeordnete Bedeutung haben.

Der ZORA-Operator ist weder singulär noch energieabhängig, aber durch das Auftreten des Potentials im Nenner ist er nicht eichinvariant. Bei einer Änderung des Potentials ändert sich die Energie des Systems nicht um den gleichen Betrag: Gegeben sei ein wasserstoffähnliches Atom mit dem Potential $V = -Zr^{-1}$. Bei einer Potentialänderung Δ führt das zu dem Gesamtpotential

$$V_{\Delta} = -\frac{Z}{r} + \Delta. \quad (21a)$$

Die dazugehörige ZORA-Energie ist jedoch

$$E_{\text{ZORA},\Delta} = E_{\text{ZORA}} + \Delta - \frac{E_{\text{ZORA}}\Delta}{2mc^2} + \mathcal{O}(c^{-4}). \quad (21b)$$

Die ZORA-Energie ist also um $\frac{E_{\text{ZORA}}\Delta}{2mc^2}$ zu groß.

Eine kurze Beispielrechnung verdeutlicht das Problem: Die Gesamtenergie eines Goldatoms ist $E(\text{Au}) \approx -20000 \text{ a.u.}$, der Atomradius sei als Bahnradius des äußersten Elektrons angenommen: $r_{\text{Au}} \approx r_e \approx 3 \text{ a.u.}$ Eine Ionisierung, also Entfernen des äußersten Elektrons, führt zu einer Potentialänderung

$$\Delta = -\frac{1}{r_e} = -\frac{1}{3} \approx -9 \text{ eV}.$$

Der Fehler in der Ionisierungsenergie nach Gl. (21b) ist dann (mit $m = 1$, $c \approx 137$)

$$-\frac{E(\text{Au})\Delta}{2mc^2} = -\frac{20000 \cdot \frac{1}{3}}{37538} = -0,178 \approx -4,8 \text{ eV}.$$

Die experimentell ermittelte erste Ionisierungsenergie von Gold ist 9,22 eV, ZORA liefert aber nur 5,21 eV. Der Fehler liegt also bei -4 eV [16, 18]. Da auch bei Bindungsbildungen Änderungen des Potentials in der Nähe der Atomkerne auftreten, werden Bindungen, vor allem in Ionen, nicht korrekt beschrieben.

⁶*infinite order regular approximation*

2.1 Scaled ZORA (sZORA)

Ein Ansatz dieses Problem zu lösen ist, die Energie nach der Optimierung der Wellenfunktion nachträglich zu korrigieren. Der *scaled*–ZORA–Hamiltonoperator [16] wurde von van Lenthe *et al.* aus dem Foldy–Wouthuysen–Hamiltonoperator hergeleitet. Der resultierende Operator ist

$$\hat{h}_{\text{sZORA}} = \frac{\vec{\sigma}\hat{p}\frac{c^2}{2mc^2-V}\vec{\sigma}\hat{p} + V}{1 + \langle \Psi^L | \vec{\sigma}\hat{p}\frac{c^2}{(2mc^2-V)^2}\vec{\sigma}\hat{p} | \Psi^L \rangle}. \quad (22)$$

Da \hat{h}_{sZORA} und \hat{h}_{ZORA} dieselben Eigenfunktionen besitzen genügt es, die ZORA–Gleichung zu lösen und anschließend zu skalieren:

$$E_{\text{sZORA}} = \frac{1}{1 + \langle \Psi^L | \vec{\sigma}\hat{p}\frac{c^2}{(2mc^2-V)^2}\vec{\sigma}\hat{p} | \Psi^L \rangle} E_{\text{ZORA}}. \quad (23)$$

Für wasserstoffartige Atome liefert dieser Ansatz exakt die aus der Dirac–Gleichung erhaltenen Energien. Bei Systemen mit mehreren Elektronen führt auch *scaled* ZORA zu Fehlern, die jedoch verglichen mit ZORA recht klein ausfallen ($\mathcal{O}(c^{-4})$ statt $\mathcal{O}(c^{-2})$). Durch den Skalierungsterm wird es jedoch sehr schwierig, einen analytischen Geometriegradienten aufzustellen, der für die Geometrieoptimierung von mehratomigen Molekülen benötigt wird.

2.2 ZORA mit Modellpotential (ZORA(MP))

Das von van Wüllen entwickelte ZORA(MP)–Verfahren [18, 19] löst das Problem der Eichinvarianz durch Einführen eines Modellpotentials \tilde{V} :

$$\hat{h}_{\text{ZORA(MP)}} = V + \vec{\sigma}\hat{p}\frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}}\vec{\sigma}\hat{p}. \quad (24)$$

Da das Modellpotential von einem externen Feld unabhängig ist, ist die ZORA(MP)–Gleichung eichinvariant. Das Modellpotential ist die Summe der Kernpotentiale und der Modellpotentiale der Atome. Diese werden aus Atomrechnungen gewonnen und in einer Basis aus *s*–Gaußfunktionen entwickelt. Das führt dazu, daß die ZORA(MP)–Integrale nicht analytisch gelöst werden können, sondern mittels numerischer Integration berechnet werden müssen. Im Gegenzug läßt sich aber der Geometriegradient analytisch herleiten (s. Kap. IV).

3 Die Foldy–Wouthuysen–Transformation (FW)

Neben der Eliminierung der kleinen Komponente ist die Foldy–Wouthuysen–Transformation (FW) ein weiterer wichtiger Ansatz, die Dirac–Gleichung in eine zweikomponentige Form zu überführen [13, 26, 27]. Bringt man den Dirac–Operator (3) durch eine unitäre Transformation \hat{U} in Block–Diagonal–Form, ergibt sich eine Entkopplung der großen und kleinen Komponente:

$$\hat{h}_{bd} = \hat{U}\hat{h}_D\hat{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{h}_+ & 0 \\ 0 & \hat{h}_- \end{pmatrix}. \quad (25)$$

Eine solche Transformation wird *exakte Foldy–Wouthuysen–Transformation* (EFW) genannt. In der transformierten Wellenfunktion

$$\tilde{\Psi} = \hat{U}\Psi = \begin{pmatrix} \tilde{\Psi}^L \\ \tilde{\Psi}^S \end{pmatrix} \quad (26)$$

ist $\tilde{\Psi}^S = 0$ für elektronische bzw. $\tilde{\Psi}^L = 0$ für positronische Zustände. Aus $\hat{h}_+ \tilde{\Psi}^L = E \tilde{\Psi}^L$ erhält man also nur die elektronischen Zustände des Dirac-Operators \hat{h}_D .

Die Matrix

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} \hat{U}_{11} & \hat{U}_{12} \\ \hat{U}_{21} & \hat{U}_{22} \end{pmatrix} \quad (27)$$

läßt sich folgendermaßen definieren. Aus $\tilde{\Psi}^S = 0$ für elektronische Zustände folgt mit $\hat{X}\Psi^L = \Psi^S$ (Gl. (11)):

$$(\hat{U}_{21}\hat{U}_{22}\hat{X})\Psi^L = 0 \quad \forall \quad \Psi^L. \quad (28)$$

Dies gilt genau dann, wenn

$$\hat{U}_{21} = -\hat{U}_{22}\hat{X}. \quad (29a)$$

Entsprechend folgt aus $\tilde{\Psi}^L = 0$ für positronische Zustände:

$$\hat{U}_{12} = \hat{U}_{11}\hat{X}^\dagger. \quad (29b)$$

Aus der Unitarität $\hat{U}\hat{U}^\dagger = 1$ erhält man die Diagonalelemente

$$U_{11} = e^{i\xi}(1 + \hat{X}^\dagger\hat{X})^{-\frac{1}{2}}, \quad \xi \in [0, 2\pi[, \quad (29c)$$

$$U_{22} = e^{i\varphi}(1 + \hat{X}\hat{X}^\dagger)^{-\frac{1}{2}}, \quad \varphi \in [0, 2\pi[. \quad (29d)$$

ξ und φ dürfen frei gewählt werden. Für $\xi = \varphi = 0$ ist

$$\hat{U} = \begin{pmatrix} (1 + \hat{X}^\dagger\hat{X})^{-\frac{1}{2}} & (1 + \hat{X}^\dagger\hat{X})^{-\frac{1}{2}}\hat{X}^\dagger \\ -(1 + \hat{X}\hat{X}^\dagger)^{-\frac{1}{2}}\hat{X} & (1 + \hat{X}\hat{X}^\dagger)^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Der Operator \hat{X} aus Gl. (11) läßt sich auch in eine energieunabhängige Form bringen, die allerdings nur für bestimmte Potentiale geschlossene Lösungen hat:

$$\hat{X} = \frac{1}{2mc^2}(c\vec{\sigma}\hat{p} - [\hat{X}, V] - \hat{X}c\vec{\sigma}\hat{p}\hat{X}). \quad (31)$$

Daraus ergibt sich dann für die Elemente des blockdiagonalen Operators \hat{h}_{bd} (Gl. (25)):

$$\hat{h}_+ = \frac{1}{\sqrt{1 + \hat{X}^\dagger\hat{X}}}[V + c\vec{\sigma}\hat{p}\hat{X} + \hat{X}^\dagger c\vec{\sigma}\hat{p} + \hat{X}^\dagger(V - 2mc^2)\hat{X}]\frac{1}{\sqrt{1 + \hat{X}^\dagger\hat{X}}} \quad (32a)$$

$$\hat{h}_- = \frac{1}{\sqrt{1 + \hat{X}\hat{X}^\dagger}}[V - 2mc^2 - c\vec{\sigma}\hat{p}\hat{X}^\dagger - \hat{X}^\dagger c\vec{\sigma}\hat{p} + \hat{X}V\hat{X}^\dagger]\frac{1}{\sqrt{1 + \hat{X}\hat{X}^\dagger}}. \quad (32b)$$

Der erste Versuch, den Dirac–Hamiltonoperator auf diese Weise in Blockdiagonalform zu bringen, wurde von Foldy und Wouthuysen unternommen [13]. In diesem Ansatz wird der Dirac–Operator in gerade und ungerade Terme separiert. Gerade Terme (\mathcal{E}) sind blockdiagonal und kommutieren mit β , ungerade Terme (\mathcal{O}) bilden die Außerdiagonalblöcke und antikommutieren mit β :

$$[\mathcal{E}, \beta] = 0, \quad \{\mathcal{O}, \beta\} = 0. \quad (33)$$

Der Dirac–Operator, Gl. (3) läßt sich dann als

$$\hat{h}_D = (\beta - 1)mc^2 + V + c\vec{\alpha}\hat{p} = \mathcal{E}^{(-1)} + \mathcal{E}^{(0)} + \mathcal{O}^{(0)} \quad (34)$$

schreiben. Die hochgestellten Indizes geben die Ordnung des Operators in $\frac{1}{mc^2}$ an.

Die unitäre Transformation (25) wird in eine Reihe von unitären Transformationen $\hat{U}^{(i)}$ zerlegt:

$$\hat{h}_{bd} = \hat{U}\hat{h}_D\hat{U}^\dagger = \dots \hat{U}^{(2)}\hat{U}^{(1)}\hat{U}^{(0)}\hat{h}_D\hat{U}^{(0)\dagger}\hat{U}^{(1)\dagger}\hat{U}^{(2)\dagger}\dots \quad (35)$$

Die $\hat{U}^{(i)}$ werden mit

$$\hat{U}^{(i)} = e^{i\hat{S}_i} \quad (36)$$

parametrisiert. \hat{S} ist ein hermitescher Operator mit der führenden Ordnung $(\frac{1}{mc^2})^{i+1}$, der so gewählt wird, daß die niedrigste Ordnung in $\frac{1}{mc^2}$ in den Außerdiagonalblöcken \mathcal{O} eliminiert wird. Für \hat{S}_0 ergibt sich

$$\hat{S}_0 = -i\beta\frac{\mathcal{O}^{(0)}}{2mc^2}. \quad (37)$$

Leider führt ein Abbruch der Reihenentwicklung der Foldy–Wouthuysen–Transformation zu einem singulären Operator der nicht in variationellen Ansätzen verwendet werden kann.

Im Falle des freien Teilchens, also mit $V = 0$, läßt sich jedoch eine geschlossene Lösung für \hat{U} , \hat{U}_0 , finden:

$$\hat{U}_0 = \exp\left(\beta\frac{\vec{\alpha}\hat{p}}{2p}\arctan\frac{p}{mc}\right) = A_p(1 + \beta R_p) \quad (38a)$$

mit

$$A_p = \sqrt{\frac{E_p + mc^2}{2E_p}}, \quad R_p = \frac{c\vec{\alpha}\hat{p}}{E_p + mc^2} = \vec{\alpha}\hat{P}_p \quad (38b)$$

In Blockdiagonalform erhält man dann

$$\hat{U}_0 = A_p \begin{pmatrix} 1 & \vec{\sigma}\hat{P}_p \\ -\vec{\sigma}\hat{P}_p & 1 \end{pmatrix}. \quad (39)$$

Dies definiert eine Foldy–Wouthuysen–Transformation für ein freies Teilchen (fpFW).

Die fpFW–Transformation läßt sich auch bei Vorhandensein eines externen Potentials anwenden.

$$\hat{h}_1 = \hat{U}_0\hat{h}_D\hat{U}_0^\dagger = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1 \quad (40a)$$

$$\mathcal{E}_0 = \beta E_p - mc^2 \quad (40b)$$

$$\mathcal{E}_1 = A_p(V + R_p V R_p) A_p \quad (40c)$$

$$\mathcal{O}_1 = \beta A_p [R_p, V] A_p \quad (40d)$$

Die Indizes geben die Ordnung des externen Potentials an. Der Vollständigkeit halber sei auch die Blockdiagonalform des Hamiltonoperators nach der fpFW-Transformation angegeben:

$$\hat{h}_1 = \begin{pmatrix} \hat{h}_1^{11} & \hat{h}_1^{12} \\ \hat{h}_1^{21} & \hat{h}_1^{22} \end{pmatrix}. \quad (41a)$$

mit

$$\hat{h}_1^{11} = E_p - mc^2 + A_p V A_p + A_p \vec{\sigma} \hat{P}_p V \vec{\sigma} \hat{P}_p A_p \quad (41b)$$

$$\hat{h}_1^{12} = A_p [\vec{\sigma} \hat{P}_p, V] A_p = -\hat{h}_1^{21} \quad (41c)$$

$$\hat{h}_1^{22} = -E_p - mc^2 + A_p V A_p + A_p \vec{\sigma} \hat{P}_p V \vec{\sigma} \hat{P}_p A_p. \quad (41d)$$

4 Die Douglas-Kroll-Transformation (DK)

Eine Möglichkeit die große und kleine Komponente nach der fpFW-Transformation zu trennen ist, den Hamiltonoperator in Potenzen des externen Potentials V zu entwickeln, wobei die Außerdiagonalblöcke Schritt für Schritt eliminiert werden. Die Entwicklung in V vermeidet singuläre Operatoren bei einem Abbruch der Reihe wie sie bei der FW-Transformation auftreten. Dies führt zum Douglas-Kroll-Ansatz (DK) [14], der von Hess *et al.* weiterentwickelt wurde [28, 29, 27, 30]. Dabei wird eine Reihe von unitären Transformationen \hat{U}_i , $i = 1, 2, 3, \dots$ konstruiert, die den ungeraden Term i -ter Ordnung in V , \mathcal{O}_i , im i -ten Schritt eliminieren.

$$\begin{aligned} \hat{h}_{bd} &= \hat{U}_D \hat{U}^\dagger = \dots \hat{U}_4 \hat{U}_3 \hat{U}_2 \hat{U}_1 \hat{U}_0 \hat{h}_d \hat{U}_0^\dagger \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_2^\dagger \hat{U}_3^\dagger \hat{U}_4^\dagger \dots \\ &= \dots \hat{U}_4 \hat{U}_3 \hat{U}_2 \hat{U}_1 \hat{h}_1 \hat{U}_1^\dagger \hat{U}_2^\dagger \hat{U}_3^\dagger \hat{U}_4^\dagger \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{E}_k \end{aligned} \quad (42)$$

Als \hat{U}_0 wird dabei immer die fpFW-Transformation (39) verwendet.

Der allgemeinste Ansatz, einen unitären Operator \hat{U} zu konstruieren ist über eine Potenzreihe in einem antihermiteschen Operator W' .

$$\hat{U}_i = a_0^{(i)} + a_1^{(i)} W_i' + a_2^{(i)} W_i'^2 + a_3^{(i)} W_i'^3 + \dots = a_0^{(i)} \hat{1} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(i)} W_i'^k \quad (43)$$

Die Koeffizienten $a_k^{(i)}$ dürfen reell gewählt werden. W' muß ungerade und von i -ter Ordnung im externen Potential sein. Aus der Unitarität von \hat{U} , $\hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{1}$, folgt, daß ungerade Koeffizienten $a_1^{(i)}, a_3^{(i)}, \dots$ beliebig gewählt werden dürfen. Gerade Koeffizienten sind Funktionen der Koeffizienten niedrigerer Ordnung, für a_0 erhält man $a_0 = \pm 1$.

Mit der Transformation

$$\hat{U}_1 = a_0^{(1)} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} W_1'^k \quad (44)$$

erhält man für \hat{h}_2

$$\begin{aligned} \hat{h}_2 &= \hat{U}_1 \hat{h}_1 \hat{U}_1^\dagger \\ &= \left[a_0^{(1)} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k^{(1)} W_1'^k \right] (\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1) \left[a_0^{(1)} + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k a_k^{(1)} W_1'^k \right] \\ &= \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \mathcal{O}_1^{(2)} + \mathcal{E}_2 + \mathcal{O}_2^{(2)} + \mathcal{E}_3 + \mathcal{O}_3^{(2)} + \sum_{k=4}^{\infty} (\mathcal{E}_k^{(2)} + \mathcal{O}_k^{(2)}) \end{aligned} \quad (45a)$$

mit

$$\mathcal{O}_1^{(2)} = \mathcal{O}_1 + a_0^{(1)} a_1^{(1)} [W_1', \mathcal{E}_0] \quad (45b)$$

$$\mathcal{E}_2 = a_0^{(1)} a_1^{(1)} [W_1', \mathcal{O}_1] + \frac{1}{2} (a_1^{(1)})^2 [W_1', [W_1', \mathcal{E}_0]] \quad (45c)$$

$$\mathcal{O}_2^{(2)} = a_0^{(1)} a_1^{(1)} [W_1', \mathcal{E}_1] \quad (45d)$$

$$\mathcal{E}_3 = \frac{1}{2} (a_1^{(1)})^2 [W_1', [W_1', \mathcal{E}_1]] \quad (45e)$$

Die geraden Anteile des Operators, \mathcal{E}_0 bis \mathcal{E}_3 ändern sich bei Fortführung der Reihenentwicklung nicht mehr. Die DK–Transformation zweiter Ordnung liefert also \hat{h}_+ und \hat{h}_- bereits bis zur dritten Ordnung in V . W_1' wird gerade so gewählt, daß $\mathcal{O}_1^{(2)} = 0$. Daraus folgt

$$[W_1', \mathcal{E}_0] = -\frac{a_0^{(1)}}{a_1^{(1)}} \mathcal{O}_1. \quad (46)$$

Darüber läßt sich ein Operator W_1 definieren, der nicht mehr von den Polynomkoeffizienten abhängt:

$$W_1 = a_0^{(1)} a_1^{(1)} W_1', \quad (47)$$

(45) vereinfacht sich dann mit $a_0 = \pm 1$ und Gl. (46) zu

$$\mathcal{E}_2 = \frac{1}{2} [W_1, \mathcal{O}_1] \quad (48a)$$

$$\mathcal{O}_2^{(2)} = [W_1, \mathcal{E}_1] \quad (48b)$$

$$\mathcal{E}_3 = \frac{1}{2} [W_1, [W_1, \mathcal{E}_1]] \quad (48c)$$

Diese Entwicklung läßt sich beliebig zu höheren Ordnungen fortführen und konvergiert zum vollständig entkoppelten Operator \hat{h}_{bd} . Allgemein gilt hier eine $(2n+1)$ –Regel: Die unitäre Transformation \hat{U}_2 liefert \hat{h}_\pm bis zur fünften, die Transformation \hat{U}_3 bis zur siebten Ordnung in V . Die aus der DK–Entwicklung erhaltenen Hamiltonoperatoren sind weiterhin vierkomponentig. Zu einem zweikomponentigen Formalismus gelangt man indem nur \hat{h}_+ verwendet wird.

5 Relativistische effektive Rumpfpotentiale (RECP)

Die Verwendung von effektiven Rumpfpotentialen (*effective core potentials*, ECP) führt zu einer drastischen Verringerung der Rechenzeit, da nur ein kleiner Teil der Elektronen explizit berücksichtigt werden muß. Die Rumpfpotentiale werden an Daten aus nichtrelativistischen, zweikomponentigen oder vierkomponentigen Allelektronenrechnungen angepaßt. Im einfachsten Fall kann man skalarrelativistische ECPs in nichtrelativistischen, einkomponentigen Verfahren verwenden, um zumindest skalarrelativistische Effekte zu erfassen. ECPs können aber auch in zweikomponentigen Rechnungen zum Einsatz kommen und dann auch Spin-Bahn-Effekte beschreiben [31].

Prinzipiell werden die $Z - N_v$ kernnahen Elektronen in einem effektiven Potential V_{cv} , erhalten aus *ab-initio*-Rechnungen, zusammengefaßt, in dem sich die Valenzelektronen bewegen. Die N_v Valenzelektronen werden dagegen explizit berücksichtigt. Dies führt zu einem Valenz-Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_v = \sum_i^{N_v} \hat{h}_v(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_v} \hat{g}_{v(i,j)} + V_{cc} + V_{cpp} \quad (49a)$$

mit

$$\hat{h}_v = \hat{h} + V_{cv}. \quad (49b)$$

\hat{h}_v ist ein effektiver Einteilchenoperator, \hat{g}_v ein effektiver Zweiteilchenoperator. Das Kern-Kern-Potential V_{cc} beschreibt die Abstoßung der Atomrümpfe inklusive der Atomkerne. Das Kernpolarisationspotential V_{cpp} dient zur Beschreibung der Polarisation des Kerns durch die Valenzelektronen und externe Potentiale.

Grundsätzlich muß man zwischen zwei verschiedenen Arten von ECPs unterscheiden. Zum einen sind dies die Modellpotentiale, bei denen die Struktur der Valenzorbitale gegenüber den Allelektronenrechnungen weitgehend erhalten bleibt (AIMP, *ab initio model potential*), zum anderen die Pseudopotentiale (PP), bei denen die Orbitale im kernnahen Bereich keine Knotenflächen besitzen.

III Zweikomponentiger Formalismus

Der hier vorgestellte und in dieser Arbeit verwendete zweikomponentige Formalismus wurde von van Wüllen für die Verwendung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie formuliert. Ich erweitere diesen Ansatz, um auch Rechnungen im Rahmen des Hartree–Fock–Verfahrens (HF) durchführen zu können. Durch die Kombination des exakten HF–Austauschs und des zweikomponentigen DFT–Verfahrens lassen sich auch Hybridfunktionale wie z.B. B3LYP verwenden. Im Gegensatz zu der trivialen Formulierung eines zweikomponentigen Formalismus in $(2M \times 2M)$ –Matrizen⁷, ist die hier beschriebene Vorgehensweise auf möglichst effiziente Implementierung in bestehende, einkomponentige Programme ausgelegt. Dies wird vor allem durch die geschickte Darstellung der Operatoren und der Dichtematrix in $(M \times M)$ –Matrizen erreicht. Die Symmetrieeigenschaften der resultierenden Matrizen erlauben es, viele der bereits vorhandenen, optimierten Routinen bestehender Programme weiterzuverwenden. Der beschriebene Formalismus ist zudem prinzipiell unabhängig vom verwendeten Einelektronenoperator. Er läßt sich so neben der hier verwendeten ZORA(MP)–Näherung auch leicht um weitere zweikomponentige relativistische Näherungen erweitern. Ich werde daher zunächst das allgemeine Vorgehen bei zweikomponentigen Methoden beschreiben und später näher auf die hier verwendete ZORA(MP)–Näherung eingehen. Detaillierte Herleitungen der Ergebnisse finden sich in Anhang A.

1 Zweikomponentiger LCAO–Ansatz

Im zweikomponentigen Ansatz werden die Orbitale als zweikomponentige Vektoren im Spinraum dargestellt:

$$\phi_i = \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix}. \quad (50)$$

Aufgebaut werden die Orbitale im LCAO–Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) aus einem reellwertigen Basissatz $\{\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M\}$, der für die α – und β –Komponenten der Orbitale gleich ist:

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i \alpha} \begin{pmatrix} \chi_{\mu} \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_{\mu} C_{\mu i \beta} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{\mu} \end{pmatrix} \equiv \sum_{\mu} C_{\mu i \alpha} \chi_{\mu \alpha} + \sum_{\mu} C_{\mu i \beta} \chi_{\mu \beta} \quad (51)$$

mit $C_{\mu i \alpha, \beta} \in \mathbb{C}; i \in \{1, 2, \dots, N\}, \mu \in \{1, 2, \dots, M\}$, N : Zahl der Elektronen, M : Zahl der Basisfunktionen.

Die Elektronendichte ρ des Systems erhalten wir wie folgt :

$$\rho = \sum_i \phi_i^* \phi_i = \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)}) \chi_{\mu} \chi_{\nu} = \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_{\mu} \chi_{\nu}. \quad (52)$$

Dabei wurde ausgenutzt, daß $\chi_{\mu}^* = \chi_{\mu}$, $\chi_{\mu\alpha} \chi_{\mu\beta} = 0$, $\chi_{\mu} \chi_{\nu} = \chi_{\nu} \chi_{\mu}$ und $D_{\mu\nu}^{(0)} = (D_{\nu\mu}^{(0)})^*$.

⁷ M ist die Zahl der Basisfunktionen eines Spinanteils

Die Dichtematrix $\mathbb{D}^{(0)}$ ergibt sich also als Summe der α - und β -Dichtematrizen. Im zweikomponentigen Fall gibt es aber wegen der zweikomponentigen Orbitale auch Matricelemente zwischen Basisfunktionen unterschiedlichen Spins. Die vollständige, hermitesche Dichtematrix sieht im zweikomponentigen Fall so aus:

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} D_{1,1}^{(\alpha\alpha)} & D_{1,2}^{(\alpha\alpha)} & \cdots & D_{1,N}^{(\alpha\alpha)} & D_{1,1}^{(\alpha\beta)} & D_{1,2}^{(\alpha\beta)} & \cdots & D_{1,N}^{(\alpha\beta)} \\ D_{2,1}^{(\alpha\alpha)} & D_{2,2}^{(\alpha\alpha)} & \cdots & D_{2,N}^{(\alpha\alpha)} & D_{2,1}^{(\alpha\beta)} & D_{2,2}^{(\alpha\beta)} & \cdots & D_{2,N}^{(\alpha\beta)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{N,1}^{(\alpha\alpha)} & D_{N,2}^{(\alpha\alpha)} & \cdots & D_{N,N}^{(\alpha\alpha)} & D_{N,1}^{(\alpha\beta)} & D_{N,2}^{(\alpha\beta)} & \cdots & D_{N,N}^{(\alpha\beta)} \\ D_{1,1}^{(\beta\alpha)} & D_{1,2}^{(\beta\alpha)} & \cdots & D_{1,N}^{(\beta\alpha)} & D_{1,1}^{(\beta\beta)} & D_{1,2}^{(\beta\beta)} & \cdots & D_{1,N}^{(\beta\beta)} \\ D_{2,1}^{(\beta\alpha)} & D_{2,2}^{(\beta\alpha)} & \cdots & D_{2,N}^{(\beta\alpha)} & D_{2,1}^{(\beta\beta)} & D_{2,2}^{(\beta\beta)} & \cdots & D_{2,N}^{(\beta\beta)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{N,1}^{(\beta\alpha)} & D_{N,2}^{(\beta\alpha)} & \cdots & D_{N,N}^{(\beta\alpha)} & D_{N,1}^{(\beta\beta)} & D_{N,2}^{(\beta\beta)} & \cdots & D_{N,N}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{D}^{(\alpha\alpha)} & \mathbb{D}^{(\alpha\beta)} \\ \mathbb{D}^{(\beta\alpha)} & \mathbb{D}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Wir werden später sehen, daß sich die Dichtematrix in handlichere Teile zerlegen läßt, die sich zwanglos aus den Eigenschaften der Operatoren ergeben und eine Integration in bestehende Quantenchemie-Programme erleichtern.

2 Aufteilung der Operatoren

Im Allgemeinen lassen sich hermitesche, spinabhängige Operatoren im zweikomponentigen Formalismus als 2×2 -Blockmatrizen darstellen, deren Außerdiagonalelemente Wechselwirkungen zwischen Orbitalanteilen unterschiedlichen Spins darstellen:

$$\hat{O} = \begin{pmatrix} \hat{O}^{(\alpha\alpha)} & \hat{O}^{(\alpha\beta)} \\ \hat{O}^{(\beta\alpha)} & \hat{O}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix}$$

Sie lassen sich mit Hilfe der Pauli-Spinmatrizen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

als

$$\begin{aligned} \hat{O} &= \begin{pmatrix} \hat{O}^{(\alpha\alpha)} & \hat{O}^{(\alpha\beta)} \\ \hat{O}^{(\beta\alpha)} & \hat{O}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} \\ &= \mathbb{1}_2 \hat{O}^{(0)} + \sigma_x \hat{O}^{(x)} + \sigma_y \hat{O}^{(y)} + \sigma_z \hat{O}^{(z)} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{O}^{(0)} + \hat{O}^{(z)} & \hat{O}^{(x)} - i\hat{O}^{(y)} \\ \hat{O}^{(x)} + i\hat{O}^{(y)} & \hat{O}^{(0)} - \hat{O}^{(z)} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (54)$$

in hermitesche, spinfreie Operatoren $\hat{O}^{([0xyz])}$ zerlegen⁸. Dies führt zu folgender Umrechnung:

$$\begin{aligned} O_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} &= \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(0)} + \hat{O}^{(z)} | \chi_\nu \rangle & O_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} &= \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(x)} - i\hat{O}^{(y)} | \chi_\nu \rangle \\ O_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} &= \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(x)} + i\hat{O}^{(y)} | \chi_\nu \rangle & O_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} &= \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(0)} - \hat{O}^{(z)} | \chi_\nu \rangle \end{aligned} \quad (55a)$$

und umgekehrt

$$\begin{aligned} O_{\mu\nu}^{(0)} &= \frac{1}{2} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(\alpha\alpha)} + \hat{O}^{(\beta\beta)} | \chi_\nu \rangle & O_{\mu\nu}^{(x)} &= \frac{1}{2} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(\alpha\beta)} + \hat{O}^{(\beta\alpha)} | \chi_\nu \rangle \\ O_{\mu\nu}^{(y)} &= \frac{i}{2} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(\alpha\beta)} - \hat{O}^{(\beta\alpha)} | \chi_\nu \rangle & O_{\mu\nu}^{(z)} &= \frac{1}{2} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(\alpha\alpha)} - \hat{O}^{(\beta\beta)} | \chi_\nu \rangle. \end{aligned} \quad (55b)$$

Im Fall des Einelektronenoperators ist $\hat{h}^{(0)}$ der skalarrelativistische Einelektronenoperator, die $\hat{h}^{([xyz])}$ bilden zusammen den Spin–Bahn–Operator.

3 Aufteilung der Dichtematrix

Der Erwartungswert eines Operators \hat{O} ergibt sich durch Kontraktion seiner Matrixdarstellung mit der Dichtematrix \mathbb{D} . Im zweikomponentigen Bild ist dies

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} O_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} O_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} O_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} O_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} \right]. \quad (56)$$

Es lassen sich hermitesche Dichtematrizen $\mathbb{D}^{([0xyz])}$ definieren, so daß auch

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(0)} O_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(x)} O_{\mu\nu}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} O_{\mu\nu}^{(y)} + D_{\mu\nu}^{(z)} O_{\mu\nu}^{(z)} \right] \quad (57)$$

gilt. Für $\mathbb{D}^{([0xyz])}$ ergeben sich folgende Relationen⁹:

$$\begin{aligned} \mathbb{D}^{(0)} &= \mathbb{D}^{(\alpha\alpha)} + \mathbb{D}^{(\beta\beta)} & \mathbb{D}^{(x)} &= \mathbb{D}^{(\alpha\beta)} + \mathbb{D}^{(\beta\alpha)} \\ \mathbb{D}^{(y)} &= i(\mathbb{D}^{(\beta\alpha)} - \mathbb{D}^{(\alpha\beta)}) & \mathbb{D}^{(z)} &= \mathbb{D}^{(\alpha\alpha)} - \mathbb{D}^{(\beta\beta)} \end{aligned} \quad (58a)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \mathbb{D}^{(\alpha\alpha)} &= \frac{1}{2}(\mathbb{D}^{(0)} + \mathbb{D}^{(z)}) & \mathbb{D}^{(\alpha\beta)} &= \frac{1}{2}(\mathbb{D}^{(x)} + i\mathbb{D}^{(y)}) \\ \mathbb{D}^{(\beta\alpha)} &= \frac{1}{2}(\mathbb{D}^{(x)} - i\mathbb{D}^{(y)}) & \mathbb{D}^{(\beta\beta)} &= \frac{1}{2}(\mathbb{D}^{(0)} - \mathbb{D}^{(z)}). \end{aligned} \quad (58b)$$

$\mathbb{D}^{(0)}$ entspricht der Gesamtdichtematrix, $\mathbb{D}^{(z)}$ der Spindichtematrix in offenschaligen, einkomponentigen Verfahren.

⁸ Die Schreibweise $O^{([0xyz])}$ ist als „ $O^{(0)}$, $O^{(x)}$, $O^{(y)}$ und $O^{(z)}$ “ zu lesen.

⁹siehe Anhang A

Analog zur Elektronendichte Gl. (52) lassen sich mit Hilfe der Pauli–Spinmatrizen die Spindichten in x -, y - und z -Richtung, m_x , m_y und m_z , definieren:

$$m_x = \sum_i \phi_i^* \sigma_x \phi_i = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(x)} \chi_\mu \chi_\nu = \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \chi_\mu \chi_\nu \quad (59a)$$

$$m_y = \sum_i \phi_i^* \sigma_y \phi_i = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(y)} \chi_\mu \chi_\nu = \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \chi_\mu \chi_\nu \quad (59b)$$

$$m_z = \sum_i \phi_i^* \sigma_z \phi_i = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(z)} \chi_\mu \chi_\nu = \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \chi_\mu \chi_\nu. \quad (59c)$$

Zusammen bilden sie den Spinmagnetisierungsvektor

$$\vec{s} = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix}, \quad (60)$$

dessen Betrag $s = \sqrt{\vec{s}^2}$ im zweikomponentigen Dichtefunktionalformalismus die Rolle der Spindichte im einkomponentigen DFT–Fall übernimmt.

4 Zweikomponentiges ZORA(MP)

Der bereits in Kapitel II vorgestellte ZORA(MP)–Einelektronenoperator¹⁰

$$\hat{h}_{\text{ZORA(MP)}} = V + \vec{\sigma} \hat{p} \frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}} \vec{\sigma} \hat{p} \quad (24)$$

läßt sich mit Hilfe der Dirac–Identität¹¹ leicht entsprechend Gl. (54) zerlegen:

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{ZORA(MP)}} &= V + \hat{p} \frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}} \hat{p} + i \vec{\sigma} \left(\hat{p} \times \frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}} \hat{p} \right) \\ &= \hat{h}^{(0)} + \vec{\sigma}(\hat{h}^{(x)}, \hat{h}^{(y)}, \hat{h}^{(z)}) \\ &= \hat{h}^{(0)} + \sigma_x \hat{h}^{(x)} + \sigma_y \hat{h}^{(y)} + \sigma_z \hat{h}^{(z)}. \end{aligned} \quad (61)$$

Die $\hat{h}^{([0xyz])}$ sind hermitesch, $\hat{h}^{(0)}$ ist reell, $\hat{h}^{([xyz])}$ sind imaginär. Zur Berechnung der Einelektronenenergie des Systems werden daher lediglich die entsprechenden Anteile der Dichtematrizen benötigt.

Durch eine weitere Umformung gelangt man zu einer Trennung des nichtrelativistischen Anteils \hat{h}^{NR} und der skalarrelativistischen Korrektur \hat{h}^{SRK} des skalarrelativistischen Einelektronen-

¹⁰mit $m = 1$ (atomare Einheiten)

¹¹ $\vec{\sigma} \hat{p} \omega \vec{\sigma} \hat{p} = \hat{p} \omega \hat{p} + i \vec{\sigma}(\hat{p} \times \omega \hat{p})$

nenoperators $\hat{h}^{(0)}$:

$$\begin{aligned}\hat{h}^{(0)} &= V + \hat{p} \frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}} \hat{p} \\ &= \underbrace{V + \frac{1}{2} \hat{p}^2}_{\hat{h}^{\text{NR}}} + \underbrace{\hat{p} \frac{\tilde{V}}{4c^2 - 2\tilde{V}} \hat{p}}_{\hat{h}^{\text{SRK}}}.\end{aligned}\quad (62)$$

5 Der zweikomponentige Coulomb-Operator

Die Coulomb-Energie eines Systems ist

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle. \quad (63)$$

Der Coulomb-Operator \hat{J} ist definiert als

$$\begin{aligned}\langle \phi_p | \hat{J} | \phi_q \rangle &= \sum_j (\phi_p \phi_q | \phi_j \phi_j) \\ &= \sum_j \iint \phi_p^*(\vec{r}_1) \phi_q(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \sum_j \iint \phi_p^*(\vec{r}_1) \phi_q(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.\end{aligned}\quad (64)$$

Da die Elektronendichte reell und spinunabhängig ist, führt das zu einem reellen, spinunabhängigen Operator:

$$\hat{J} = \begin{pmatrix} \hat{J}^{(\alpha\alpha)} & \hat{J}^{(\alpha\beta)} \\ \hat{J}^{(\beta\alpha)} & \hat{J}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{J}^{(\alpha\alpha)} & 0 \\ 0 & \hat{J}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{J}^{(0)} & 0 \\ 0 & \hat{J}^{(0)} \end{pmatrix} = \hat{J}^{(0)} \quad (65)$$

mit

$$J_{\mu\nu}^{(0)} = \text{Re}(J_{\mu\nu}^{(0)}) = \sum_{\rho\sigma} \text{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma) \quad (66)$$

Dies ist exakt derselbe Ausdruck wie im nichtrelativistischen Fall. Für die Berechnung des Coulomb-Operators sind also keine neuen Routinen zu implementieren.

6 Der zweikomponentige Austauschoperator

Die Austausch-Energie eines Systems ist

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle. \quad (67)$$

Der Austausch-Operator \hat{K} ist definiert als

$$\langle \phi_p | \hat{K} | \phi_q \rangle = \sum_j (\phi_p \phi_j | \phi_j \phi_q) = \iint \phi_p^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_q(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (68)$$

Da der Austauschoperator spinabhängig ist, sind alle vier Komponenten im Allgemeinen von Null verschieden. Eine Vereinfachung wie beim Coulomb-Operator ist daher nicht möglich. Entsprechend Gl. (57) gilt dann:

$$\begin{aligned} E_X &= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} K_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} K_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} K_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} K_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} \right] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(0)} K_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(x)} K_{\mu\nu}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} K_{\mu\nu}^{(y)} + D_{\mu\nu}^{(z)} K_{\mu\nu}^{(z)} \right]. \end{aligned} \quad (69)$$

Der Austauschoperator selbst ist komplexwertig. Für die Berechnung der Austauschenergie werden daher die Real- und Imaginärteile aller Dichtematrizen benötigt. Details zu den Eigenschaften und Matrixelementen des Austauschoperators finden sich in Anhang A.

7 Zweikomponentige Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die normalerweise in DFT-Rechnungen verwendeten Funktionale hängen im Allgemeinen von den α - und β -Elektronendichten ab. Dies läßt sich auch in der Gesamtdichte ρ und der Spindichte s ausdrücken. Die Spindichte hat im relativistischen Bild jedoch keine exakte Entsprechung. Wie van Wüllen in [20] dargestellt hat, führt die Verwendung der Spinmagnetisierung entlang einer Achse (kollinearer Ansatz) zu großen Fehlern und einer Abhängigkeit der Austausch-Korrelations-Energie von der Orientierung des Moleküls. Diese Probleme lassen sich durch die Verwendung des Betrags des Spinmagnetisierungsvektors \vec{s} (Gl. (60)) als Spindichte vermeiden (nichtkollinearer Ansatz).

Ich werde an dieser Stelle nur die Lokale-Dichte-Näherung (LDA, *local density approximation*) behandeln. Der üblicherweise verwendete gradientenkorrigierte Ansatz (GGA, *generalized gradient approximation*) führt zu komplizierteren Ausdrücken, die sich aber prinzipiell genauso herleiten lassen wie die des LDA-Ansatzes. Sie werden in Anhang A detailliert ausgeführt.

Die Austausch-Korrelationsfunktionale in der LDA-Näherung hängen nur von der Elektronendichte ab. In Rechnungen an offenschaligen Systemen werden dabei die α - und β -Elektronendichten (ρ_α bzw. ρ_β) benötigt. Bei geschlossenschaligen Systemen sind diese gleich.

$$F_{XC} \mapsto F_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) \quad (70)$$

Die dazugehörige Austausch-Korrelations-Energie ist dann:

$$E_{XC} = \int_0^\infty F_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (71)$$

In zweikomponentigen Verfahren lassen sich die α - und β -Elektronendichten nicht direkt verwenden, da dies zu einer Auszeichnung der z -Achse in Bezug auf die Spinmagnetisierung führen würde. Stellt man die Elektronendichte als Gesamtdichte $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ und Spindichte $s = \rho_\alpha - \rho_\beta$ dar, erhält man für ρ_α und ρ_β :

$$\rho_\alpha = \frac{1}{2}(\rho + s) \quad \rho_\beta = \frac{1}{2}(\rho - s). \quad (72)$$

Im zweikomponentigen Bild würde dies der Verwendung der z -Spinmagnetisierung $m_z = \sum_i \phi_i^* \sigma_z \phi_i$ entsprechen, die zu den oben angesprochenen Problemen führt. Setzt man stattdessen den Betrag des Spinmagnetisierungsvektors Gl. (60) als Spindichte ein, ist die Energie von der Orientierung des Spinvektors im Raum unabhängig.

$$s = |\vec{s}| = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2} \quad (73)$$

Das Austausch–Korrelationsfunktional läßt sich somit auch in der Gesamtelektronendichte ρ und der Spindichte s ausdrücken:

$$F_{XC} \mapsto F_{XC}(\rho, s). \quad (74)$$

Die Matrixelemente des dazugehörigen Austausch–Korrelationspotentials lassen sich über eine Orbitalrotation definieren. Die Änderung der Energie eines Systems bei einer Orbitalrotation

$$\begin{aligned} \phi_i &\mapsto \phi_i \cos \lambda + \phi_a \sin \lambda = \phi_i + \lambda \phi_a + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ \phi_a &\mapsto -\phi_i \sin \lambda + \phi_a \cos \lambda = \phi_a - \lambda \phi_i + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (75)$$

definiert die Matrixelemente der Operatoren:

$$\begin{aligned} E &\mapsto E + \lambda E' + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ E' &= E'_{1e} + E'_C + E'_{XC}. \end{aligned} \quad (76)$$

Die Änderungen der einzelnen Energiebeiträge sind:

$$E_{1e} \mapsto E_{1e} + \lambda \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_a \rangle + \text{c.c.} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (77a)$$

$$E_C \mapsto E_C + \lambda \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_a \rangle + \text{c.c.} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (77b)$$

$$E_{XC} \mapsto E_{XC} + \lambda \langle \phi_i | V_{XC} | \phi_a \rangle + \text{c.c.} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (77c)$$

Gl. (77c) definiert die Matrixelemente des Austausch–Korrelations–Potentials. Mit

$$E'_{XC} = \int \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta \rho} \rho' + \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta s} s' \, d\vec{r}, \quad (78)$$

der Ableitung der Elektronendichte

$$\rho' = \phi_i^* \phi_a \quad (79)$$

und der Ableitung des Betrags der Spinmagnetisierung

$$s' = \frac{1}{s} (m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z) \quad (80)$$

mit

$$m'_{[xyz]} = \phi_i^* \sigma_{[xyz]} \phi_a \quad (81)$$

ergibt sich für die Matrixelemente des Potentials

$$\begin{aligned}
\langle \phi_i | V_{LDA} | \phi_a \rangle &= \int \left[\frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta \rho} \phi_i^* \phi_a + \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta s} \frac{m_x}{s} \phi_i^* \sigma_x \phi_a \right. \\
&\quad \left. + \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta s} \frac{m_y}{s} \phi_i^* \sigma_y \phi_a + \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta s} \frac{m_z}{s} \phi_i^* \sigma_z \phi_a \right] d\vec{r} \\
&= \int \left[V_{LDA}^{(0)} \phi_i^* \phi_a + V_{LDA}^{(x)} \phi_i^* \sigma_x \phi_a + V_{LDA}^{(y)} \phi_i^* \sigma_y \phi_a + V_{LDA}^{(z)} \phi_i^* \sigma_z \phi_a \right] d\vec{r} \\
&= \langle \phi_i | V_{LDA}^{(0)} + \sigma_x V_{LDA}^{(x)} + \sigma_y V_{LDA}^{(y)} + \sigma_z V_{LDA}^{(z)} | \phi_a \rangle.
\end{aligned} \tag{82}$$

Bestehende Implementierungen der Funktionale liefern jedoch üblicherweise nicht die Ableitungen des Funktionals nach ρ und s sondern die nach α - und β -Elektronendichten, ρ_α und ρ_β . Die Potentiale müssen also mit Hilfe von Gl. (72) in die entsprechende Form gebracht werden. Man erhält für $V_{LDA}^{([0xyz])}$:

$$V_{LDA}^{(0)} = \frac{\delta F(\rho, s)}{\delta \rho} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F(\rho_\alpha, \rho_\beta)}{\delta \rho_\alpha} + \frac{\delta F(\rho_\alpha, \rho_\beta)}{\delta \rho_\beta} \right) \tag{83a}$$

$$V_{LDA}^{([xyz])} = \frac{\delta F(\rho, s)}{\delta s} \frac{m_{[xyz]}}{s} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F(\rho_\alpha, \rho_\beta)}{\delta \rho_\alpha} - \frac{\delta F(\rho_\alpha, \rho_\beta)}{\delta \rho_\beta} \right) \frac{m_{[xyz]}}{s}. \tag{83b}$$

Diese Darstellung erlaubt es, die in nichtrelativistischen Quantenchemieprogrammen vorhandenen Funktionale weiterhin zu verwenden.

8 Besonderheiten bei geschlossenschaligen Elektronenkonfigurationen

Im *closed-shell*-Fall, also vollständig gepaarten Elektronen, vereinfachen sich manche der Ausdrücke, insbesondere die Berechnung der Austauschenergie im Hartree-Fock-Fall und die der Austausch-Korrelations-Energie im DFT-Fall. Bei geschlossenschaligen Konfigurationen treten die Elektronen in Kramers-Paaren auf¹². Der Zusammenhang zwischen den Spinorbitalen eines Kramers-Paars ϕ_i/ϕ_j ist

$$\phi_i = \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \quad \phi_j = i\sigma_y \phi_i^* = \begin{pmatrix} \phi_{i\beta}^* \\ -\phi_{i\alpha}^* \end{pmatrix}. \tag{84}$$

Im geschlossenschaligen Fall ist die Gesamtelektronendichte $\mathbb{D}^{(0)}$ rein reell, die Spindichten $\mathbb{D}^{([xyz])}$ sind rein imaginär. Da für die Berechnung der Einelektronenenergie und der Coulombenergie nur genau diese Beiträge benötigt werden, ergibt sich für die entsprechenden Operatoren keine Vereinfachung. Für den Austauschoperator erhält man dagegen

$$\text{Im}(\hat{K}^{(0)}) = \text{Re}(\hat{K}^{([xyz])}) = 0. \tag{85}$$

¹² Dies ist eine Konsequenz aus der Zeitumkehrsymmetrie des Hamiltonoperators.

Da $\text{Re}(\mathbb{D}^{([xyz])}) = 0$ besitzen geschlossenschalige Moleküle keine Spinmagnetisierung \vec{s} . Im Dichtefunktionalformalismus brauchen also alle aus der Spinmagnetisierung resultierenden Beiträge nicht berücksichtigt zu werden und der LDA-Fall vereinfacht sich zu

$$\begin{aligned} V_{LDA}^{(0)} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\beta} \right) \\ V_{LDA}^{([xyz])} &= 0. \end{aligned} \tag{86}$$

9 Details der Implementation

Van Wüllen implementierte den hier beschriebenen DFT-Formalismus in eine modifizierte Version von TURBOMOLE [21, 32]. In dieser Arbeit erfolgten die für das Hartree-Fock-Verfahren und Hybrid-Dichtefunktionale notwendigen Ergänzungen.

Durch die gewählte Aufteilung der Operatoren und Dichtematrix ist es möglich, bereits vorhandene Routinen zur Berechnung der Matrixelemente der Zweielektronenoperatoren mit nur kleinen Änderungen einzusetzen. Besonders einfach ist dies beim Coulomb-Operator \hat{J} , der genau auf die gleiche Weise wie im einkomponentigen Verfahren gebildet wird. Bei der Konstruktion des Austauschoperators muß beachtet werden, daß die Imaginärteile der Dichtematrizen antisymmetrisch und insgesamt acht Matrizen zu behandeln sind¹³. Die entsprechenden Routinen wurden im Rahmen dieser Arbeit vor allem dahingehend modifiziert, daß auch antisymmetrische Matrizen verarbeitet werden können. Die deutlich komplizierteren Ausdrücke im DFT-Fall müssen jedoch vollständig neu implementiert werden, da sie im einkomponentigen Formalismus nicht auftreten. Prinzipiell muß im zweikomponentigen Formalismus die vierfache Menge an Daten verarbeitet werden¹⁴.

Der hier dargestellte zweikomponentige Formalismus ist unabhängig vom gewählten zweikomponentigen Eielektronenoperator. Durch das Einsetzen der Matrixelemente eines anderen Operators im SCF-Verfahren läßt sich der beschriebene Formalismus auch mit anderen Methoden verwenden. Mittlerweile wurde von van Wüllen auch ein Douglas-Kroll-Eielektronenoperator in die verwendete, modifizierte Version von TURBOMOLE implementiert [32].

¹³ Jeweils Real- und Imaginärteil der vier Dichtematrizen $\mathbb{D}^{([0xyz])}$, was zu acht Matrizen, $\text{Re}(\hat{K}^{([0xyz])})$ und $\text{Im}(\hat{K}^{([0xyz])})$, für den Austauschoperator führt.

¹⁴ Statt zwei reellwertiger $(M \times M)$ -Matrizen pro Operator im offenschaligen Fall werden vier komplexwertige Matrizen benötigt.

IV Der Geometriegradient im zweikomponentigen ZORA(MP)–Formalismus

Um auch Gleichgewichtsgeometrien von Molekülen mit mehr als zwei Atomen automatisiert berechnen zu können, wurde der Geometriegradient zu dem in Kapitel III beschriebenen zweikomponentigen Formalismus im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und in das Programmpaket TURBOMOLE [21] implementiert. Der hier beschriebene Gradient läßt sich für beliebige zweikomponentige Verfahren verwenden, sofern die Ableitungen der Matrixelemente des entsprechenden Einelektronenoperators zur Verfügung stehen. Die Ableitung des in dieser Arbeit verwendeten ZORA(MP)–Einelektronenoperators wird in Anhang B beschrieben. Wie auch bei der Entwicklung des zweikomponentigen Formalismus wird besonderes Augenmerk auf die unproblematische Integration in bestehende quantenchemische Programme gelegt.

Der Geometriegradient ist die Ableitung E' des Gesamtenergieausdrucks nach einer Verschiebung der Atomkerne¹⁵ und setzt sich aus den Ableitungen der Einzelenergiebeiträge zusammen. Ich werde zunächst auf den Geometriegradienten im Hartree–Fock–Fall eingehen. Im Dichtefunktionalformalismus wird dann zusätzlich nur noch die Ableitung der Austausch–Korrelationsenergie benötigt. Der Gradient der DFT–HF–Hybridmethoden wie z.B. B3LYP ergibt sich wie auch die Energie als Kombination beider Formalismen. Weitere Details zur Herleitung des Gradienten finden sich in Anhang B.

1 Die Ableitung der Hartree–Fock–Energie

Die Energie eines Systems im Hartree–Fock–Formalismus ist durch

$$\begin{aligned} E &= E_{1e} + E_{\text{Coul}} + E_{\text{Exch}} \\ &= \sum_i \left[\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle \right] \end{aligned} \quad (87)$$

gegeben. Zur Berechnung der Geometrie mit der niedrigsten Energie benötigt man die Änderung E' der Energie bei einer Änderung der Molekülgeometrie. Die Ableitung der Energie ist

$$\begin{aligned} E' &= E'_{1e} + E'_{\text{Coul}} + E'_{\text{Exch}} \\ &= \sum_i \left[\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle' + \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle' - \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle' \right]. \end{aligned} \quad (88)$$

Die Hartree–Fock–Gleichungen werden vor der Berechnung der Energie gelöst und die Fock–Matrix wird diagonalisiert. Es liegen also kanonische Molekülorbitale vor. Für die Orthonormalitätsbedingung gilt:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (89)$$

¹⁵ A' steht im Folgenden für die Änderung der Größe A bei einer Änderung der Molekülgeometrie. Im Gegensatz dazu beschreibt $\vec{\nabla}A$ den Gradienten der Größe A im Koordinatensystem des Moleküls wie er z.B. im GGA–Fall benötigt wird.

Die Orbitalenergien ε_i sind dann durch

$$\begin{aligned}\varepsilon_i &= \langle \phi_i | \hat{\mathbf{h}} + \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{K}} | \phi_i \rangle \\ &= \langle \phi_i | \hat{\mathbf{F}} | \phi_i \rangle\end{aligned}\quad (90)$$

mit dem Fock-Operator $\hat{\mathbf{F}}$ definiert.

Bei der Ableitung der Integrale in Gl. (88) treten Ableitungen der Orbitale ϕ_i nach den Geometriekoordinaten auf. Diese Ableitungen lassen sich durch eine Matrix \mathbb{U} und eine Ableitung der Basisfunktionen darstellen:

$$\phi_i = \sum_{\mu} [C_{\mu i \alpha} \chi_{\mu \alpha} + C_{\mu i \beta} \chi_{\mu \beta}] \quad (51)$$

$$\begin{aligned}\phi'_i &= \sum_{\mu} [C'_{\mu i \alpha} \chi_{\mu \alpha} + C_{\mu i \alpha} \chi'_{\mu \alpha} + C'_{\mu i \beta} \chi_{\mu \beta} + C_{\mu i \beta} \chi'_{\mu \beta}] \\ &= \sum_p U_{pi} \phi_p + \sum_{\mu} [C_{\mu i \alpha} \chi'_{\mu \alpha} + C_{\mu i \beta} \chi'_{\mu \beta}].\end{aligned}\quad (91)$$

Die Orthonormalitätsbedingung muß für die Orbitale bei jeder Geometrie gelten. Die Ableitung der Orthonormalitätsbedingung, Gl. (89), ist

$$\begin{aligned}\delta'_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle' \\ 0 &= \langle \phi'_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \phi'_j \rangle \\ &= \sum_p [U_{pi}^* \langle \phi_p | \phi_j \rangle + U_{pj} \langle \phi_i | \phi_p \rangle] + \sum_{\mu\nu} (C_{\mu i \alpha}^* C_{j \nu \alpha} + C_{\mu i \beta}^* C_{j \nu \beta}) (\langle \chi'_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle + \langle \chi_{\mu} | \chi'_{\nu} \rangle).\end{aligned}\quad (92)$$

Die erste Summe vereinfacht sich durch die Orthonormalität der Orbitale. Die zweite Summe läßt sich mit Hilfe der Überlappmatrix \mathbb{S} , $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ ausdrücken. Für die Elemente der Matrix \mathbb{U} gilt dann

$$U_{ji}^* + U_{ij} = - \sum_{\mu\nu} (C_{\mu i \alpha}^* C_{j \nu \alpha} + C_{\mu i \beta}^* C_{j \nu \beta}) S'_{\mu\nu}. \quad (93)$$

Dieser Ausdruck wird später für den Renormierungsterm der Energieableitung benötigt, der dafür sorgt, daß die Orbitale nach einer Geometrieänderung weiterhin orthonormal sind.

1.1 Ableitung der Energiebeiträge

Die Ableitungen der Einzelbeiträge sind mit Gl. (91)

$$\begin{aligned}E'_{1e} &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{\mathbf{h}} | \phi_i \rangle' \\ &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_{\mu} | \hat{\mathbf{h}}^{(w)} | \chi_{\nu} \rangle' + \sum_{pi} [U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{\mathbf{h}} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{\mathbf{h}} | \phi_p \rangle]\end{aligned}\quad (94)$$

für die Einelektronenenergie,

$$\begin{aligned}
E'_{\text{Coul}} &= \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle' \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} (\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j)' \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{J} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_p \rangle \right] \quad (95)
\end{aligned}$$

für die Coulombenergie und

$$\begin{aligned}
E'_{\text{Exch}} &= -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle' \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{ij} (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)' \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' - \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{K} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_p \rangle \right] \quad (96)
\end{aligned}$$

für die Austauschenergie. Setzt man diese Ergebnisse in Gl. (88) ein, erhält man mit Gl. (90) und Gl. (93) den Geometriegradienten des Hartree–Fock–Energieausdrucks:

$$\begin{aligned}
E' &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{F} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_p \rangle \right]. \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_i (U_{ii}^* + U_{ii}) \varepsilon_i \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad - \sum_i \sum_{\mu\nu} (C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta}) \varepsilon_i S'_{\mu\nu} \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad - \sum_{\mu\nu} \tilde{D}_{\mu\nu}^{(0)} S'_{\mu\nu}. \quad (97)
\end{aligned}$$

Die ersten beiden Terme entsprechen dem Hartree–Fock–Energieausdruck, statt der Integrale gehen jedoch deren Ableitungen ein. Der letzte Term ist der Renormierungsterm und stellt sich als Kontraktion einer „energiegewichteten Dichtematrix“ $\tilde{\mathbb{D}}$ mit der Ableitung der Überlappmatrix dar. Da \mathbb{S}' eine reelle, hermitesche Matrix ist, geht außerdem nur der Realteil der Dichtematrix $\text{Re}(\mathbb{D}^{(0)})$ ein.

2 Die Ableitung des Austausch–Korrelationsfunktionals

Der Geometriegradient im DFT–Formalismus setzt sich aus der Ableitung der Einelektronenenergie, der Ableitung der Coulombenergie sowie der Ableitung der Austausch–Korrelations–Energie zusammen.

$$\begin{aligned} E &= E_{1e} + E_{\text{Coul}} + E_{XC} \\ &= \sum_i \left[\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle \right] + \int F_{XC}(\rho, s, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (98)$$

$$\begin{aligned} E' &= E'_{1e} + E'_{\text{Coul}} + E'_{XC} \\ &= \sum_i \left[\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle' + \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle' \right] + \int F'_{XC}(\rho, s, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (99)$$

Die ersten beiden Beiträge sind bereits bekannt, sie sind identisch zu den entsprechenden Termen des Hartree–Fock–Gradienten (88). Im Folgenden wird die Ableitung des LDA–Austausch–Korrelationsfunktionals behandelt. Die Ableitung der gradientenkorrigiertenkorrigierten Funktionale wird in Anhang B ausführlich dargestellt.

Im LDA–Fall gestaltet sich die Ableitung des Funktionals einfach. Da die Gradienten der Elektronen– und Spindichten nicht eingehen, ist die Ableitung der Austausch–Korrelations–Energie, wie auch bei der Herleitung des Austausch–Korrelationspotentials:

$$E'_{XC} = \int \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta \rho} \rho' + \frac{\delta F_{XC}(\rho, s)}{\delta s} s' d\vec{r}. \quad (78)$$

Im Unterschied zu der Herleitung der LDA–Potentials wird hier jedoch auch die Geometrie des Moleküls verändert. Daher treten bei den Ableitungen der Dichte und der Spindichte weitere Terme auf. Die Ableitung der Dichte Gl. (52) nach einer Geometrieänderung ist unter Verwendung von Gl. (91)

$$\begin{aligned} \rho' &= \sum_i [(\phi_i^*)' \phi_i + \phi_i^* \phi_i'] \\ &= \sum_{pi} [U_{pi}^* \phi_p^* \phi_i + U_{pi} \phi_i^* \phi_p] + \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) (\chi'_\mu \chi_\nu + \chi_\mu \chi'_\nu) \\ &= \sum_{pi} [U_{pi}^* \phi_p^* \phi_i + U_{pi} \phi_i^* \phi_p] + 2 \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi'_\mu \chi_\nu. \end{aligned} \quad (100)$$

Die erste Summe geht später in den Renormierungsterm analog zum HF–Fall ein. Die zweite Summe beschreibt die Änderung der Dichte bei einer Geometrieänderung *bei festgehaltener Dichtematrix*¹⁶:

$$\bar{\rho} = 2 \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi'_\mu \chi_\nu. \quad (101)$$

¹⁶ Im Weiteren wird die Ableitung einer Größe A nach der Molekülgeometrie bei festgehaltener Dichtematrix mit \bar{A} bezeichnet.

Die Ableitung der Spinmagnetisierung s (Gl. (73), S. 21) ist etwas komplizierter (S. 21):

$$s' = \frac{1}{s}(m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z). \quad (80)$$

Die Ableitungen der Spindichten m_x , m_y und m_z , Gl. (59), sind analog zur Ableitung der Dichte:

$$\begin{aligned} m'_w &= \sum_i [(\phi_i^*)' \sigma_w \phi_i + \phi_i^* \sigma_w \phi'_i] \\ &= \sum_{pi} [U_{pi}^* \phi_p^* \sigma_w \phi_i + U_{pi} \phi_i^* \sigma_w \phi_p] + \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) (\chi'_\mu \chi_\nu + \chi_\mu \chi'_\nu) \\ &= \sum_{pi} [U_{pi}^* \phi_p^* \sigma_w \phi_i + U_{pi} \phi_i^* \sigma_w \phi_p] + 2 \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) (\chi'_\mu \chi_\nu) \end{aligned} \quad (102)$$

für $w \in \{x, y, z\}$.

Wie bei der Dichte geht auch hier die erste Summe später in den Renormierungsterm ein. Die zweite Summe beschreibt die Änderung der Spinmagnetisierung bei festgehaltener Dichtematrix.

$$\bar{m}_w = 2 \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) (\chi'_\mu \chi_\nu) \quad (103)$$

Einsetzen der Summen über p und i in Gl. (78) liefert mit Gl. (83):

$$\begin{aligned} \sum_p \left[U_{pi}^* \int \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho} \phi_p^* \phi_i + \frac{\delta F_{XC}}{\delta s} \sum_w \frac{m_w}{s} \phi_p^* \sigma_w \phi_i \right) d\vec{r} \right] \\ + \sum_p \left[U_{pi} \int \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho} \phi_i^* \phi_p + \frac{\delta F_{XC}}{\delta s} \sum_w \frac{m_w}{s} \phi_i^* \sigma_w \phi_p \right) d\vec{r} \right] \\ = \sum_p [U_{pi}^* \langle \phi_p | V_{LDA} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | V_{LDA} | \phi_p \rangle]. \end{aligned} \quad (104)$$

Der Renormierungsterm $\sum_{\mu\nu} \tilde{D}_{\mu\nu}^{(0)} S'_{\mu\nu}$ ergibt sich dann in vollständiger Analogie zu Gl. (97).

Die Änderung der Austausch–Korrelations–Energie bei festgehaltener Dichtematrix, \bar{E}_{XC} , ist nach Einsetzen von $\bar{\rho}$ und \bar{s} in Gl. (78)

$$\begin{aligned} \bar{E}_{XC} &= \int \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho} \bar{\rho} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta s} \bar{s} d\vec{r} \\ &= \int \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho} \bar{\rho} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta s} \sum_w \frac{m_w}{s} \bar{m}_w d\vec{r}. \end{aligned} \quad (105)$$

Setzt man Gl. (101) und Gl. (103) ein, erhält man unter Verwendung von Gl. (83):

$$\bar{E}_{XC} = 2 \sum_{\mu\nu} \int \left(\sum_w^{0xyz} V_{LDA}^{(w)} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \chi_\mu \chi'_\nu \right) d\vec{r}. \quad (106)$$

Der Geometriegradient im LDA-Fall ergibt sich durch Zusammenführen der Einzelterme unter Berücksichtigung der aus dem Hartree-Fock-Gradienten bekannten Größen:

$$\begin{aligned}
E' = & \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
& + 2 \sum_{\mu\nu} \int \left(\sum_w^{0xyz} V_{LDA}^{(w)} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \chi_\mu \chi_\nu' \right) d\vec{r} - \sum_{\mu\nu} \tilde{D}_{\mu\nu}^{(0)} S'_{\mu\nu}. \quad (107)
\end{aligned}$$

3 Details der Implementation

Die zweikomponentigen Geometriegradienten des Hartree-Fock-Energieausdrucks lassen sich leicht in vorhandene Routinen integrieren. Die bereits vorliegenden Ableitungen der Zweielektronenintegrale müssen lediglich mit den richtig zusammengestellten Elementen der entsprechenden Dichtematrizen multipliziert werden. Da dieselben Symmetrierelationen wie im einkomponentigen Fall gelten, brauchen dem vorhandenen Code nur Funktionen zugefügt werden, die die passende Summe der Matrixelemente liefern.

Insgesamt ist eine sehr effiziente Implementierung in bestehende Programme möglich. Vollautomatische, zweikomponentige Geometrieoptimierungen mit der von mir modifizierten TURBOMOLE-Version benötigen nur etwa das Zwei- bis Dreifache der Zeit vergleichbarer skalarrelativistischer Rechnungen. Dadurch ist nun auch die Optimierung größerer Moleküle auf relativistischem Niveau auf handelsüblichen PCs in überschaubarer Zeit und mit geringem Aufwand möglich.

Sowohl die Ableitung des ZORA(MP)-Energieausdrucks, als auch die Ableitung der Austausch-Korrelationsenergie müssen numerisch integriert werden. Es liegt nahe beide Ausdrücke in einer Routine zusammenzufassen, um die numerische Integration nur einmal auszuführen. Dabei wird grundsätzlich das genauere der zwei für die Energieberechnung benutzten Gitter verwendet. Üblicherweise ist dies das Gitter, das auch bei der Konstruktion der Matrixelemente des ZORA(MP)-Operators zum Einsatz kommt. Die numerische Integration führt jedoch zu weiteren Termen im ZORA- und Austausch-Korrelations-Geometriegradienten. Die daraus resultierenden zusätzlichen Beiträge zum Gradienten werden in Anhang B beschrieben.

V Anwendungen

In diesem Abschnitt werden Rechnungen in dem in Kapitel III beschriebenen zweikomponentigen ZORA(MP)–Formalismus vorgestellt, diskutiert und mit Ergebnissen anderer Arbeiten verglichen. Die Rechnungen wurden auf Hartree–Fock–, BP86– und B3LYP–Niveau durchgeführt¹⁷. Die verwendeten Basissätze sind in Anhang D erläutert. Die Schranken für den Abbruch der Geometrieoptimierung sind $10^{-3}E_h/\text{a.u.}$ für den Betrag der größten Komponente des kartesischen Geometriegradienten und $10^{-6}E_h$ für die Energiedifferenz der beiden letzten Geometrien.

Vergleiche zwischen numerisch bestimmten Gleichgewichtsabständen zweiatomiger Moleküle mit Ergebnissen des analytischen Geometriegradienten verifizieren die Korrektheit der Implementation der Gradienten. Anschließend werden im Rahmen dieser Arbeit berechnete Abstände und Dissoziationsenergien zweiatomiger Moleküle Werten anderer Arbeiten gegenübergestellt, um die Güte des hier implementierten ZORA(MP)–Verfahrens mit Geometriegradienten aufzuzeigen. Schließlich werden Rechnungen an mehratomigen Molekülen vorgestellt, die so bislang nicht vorgenommen werden konnten. Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen große Spin–Bahn–Effekte auf die Molekülgeometrien, die sich nur durch neue Arten chemischer Bindungen erklären lassen.

In den Diskussionen wird auf die Ergebnisse der Hartree–Fock–Rechnungen nicht näher eingegangen, da die Vernachlässigung der Korrelationseffekte in schweren Atomen eine zu grobe Näherung darstellt. Sie sind hier dennoch der Vollständigkeit halber aufgeführt.

1 Vergleiche mit Dirac–Hartree–Fock und Validierung des Gradienten an zweiatomigen Molekülen

Zur Validierung des analytischen Gradienten wurden auf 2c-ZORA(MP)–HF–, 2c-ZORA(MP)–BP86– und 2c-ZORA(MP)–B3LYP–Niveau in Schritten von 0,05 a.u. punktweise die Energien um den vermuteten Gleichgewichtsabstand berechnet. Die Rechnungen wurden mit Basis 1 an den schweren Atomen ($Z \geq 53$) und Ahlrichs TZ2P–Basis an H, O und S durchgeführt. Aus Interpolation durch ein Polynom vierten Grades wurden der Gleichgewichtsabstand und die Frequenz der Schwingung ermittelt. Die so erhaltenen Daten werden den mit dem in Kapitel IV beschriebenen Gradienten ermittelten Geometrien gegenübergestellt. Die Frequenzen der optimierten Geometrien wurden durch numerische Ableitung des analytischen Gradienten über vier Punkte bestimmt.

Analog zu den interpolierten ZORA(MP)–Geometrien wurden mit dem DIRAC–Programmpaket [38] Geometrien auf Dirac–Hartree–Fock–Niveau (DHF) mit Coulomb–Potential berech-

¹⁷ BP86: Beckes Austauschfunktional [33] mit Perdews Korrelationsfunktional [34, 35], B3LYP: Hybrid–DFT, Beckes Drei–Parameter–Austauschfunktional mit exaktem Austausch [36] und Lee, Yang und Parrs Korrelationsfunktional [37]

Methode	I₂				TiH			
	Interpoliert		Geom.opt.		Interpoliert		Geom.opt.	
	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}
DHF	2,678	232,7			1,869	1453,7		
ZORA(MP)–HF	2,678	228,5	2,677	229,1	1,869	1452,8	1,870	1458,8
ZORA(MP)–BP86	2,721	199,3	2,719	205,0	1,901	1329,7	1,900	1347,2
ZORA(MP)–B3LYP	2,723	201,4	2,721	207,9	1,893	1357,3	1,891	1377,4
Expt. [39]			2,666	214,5			1,870	1390,7

Methode	PbH				PbO			
	Interpoliert		Geom.opt.		Interpoliert		Geom.opt.	
	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}
DHF	1,832	1646,1			1,873	824,2		
ZORA(MP)–HF	1,840	1651,7	1,835	1639,1	1,873	823,2	1,872	826,4
ZORA(MP)–BP86	1,868	1488,5	1,867	1531,4	1,938	716,1	1,937	714,6
ZORA(MP)–B3LYP	1,859	1526,5	1,858	1580,6	1,923	743,6	1,921	744,9
Expt. [39]			1,838	1564,1			1,921	721,0

Methode	PbS				Pb₂			
	Interpoliert		Geom.opt.		Interpoliert		Geom.opt.	
	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$r_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}
DHF	2,267	467,7			3,164	61,8		
ZORA(MP)–HF	2,267	467,1	2,266	468,4	3,167	59,3	3,165	62,8
ZORA(MP)–BP86	2,317	414,5	2,316	415,5	2,975	106,1	2,974	109,8
ZORA(MP)–B3LYP	2,309	423,7	2,308	426,3	3,004	100,6	3,002	107,1
Expt. [39]			2,287	429,4			2,93	110,5

Für alle Rechnungen außer DHF wurden Basis 1 und Ahlrichs TZ2P-Basis [40] verwendet. Für DHF wurden die Basen unkontrahiert eingesetzt.

Tabelle 1: Vergleiche mit Dirac–Coulomb und Validierung des Gradienten

net. Diese Daten sind direkt mit den 2c–ZORA(MP)–HF–Werten vergleichbar und werden hier zur Verifikation der Hartree–Fock–Implementation herangezogen.

Die berechneten Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Unterschied der interpolierten Gleichgewichtsabstände r_e zu denen der Geometrieoptimierung beträgt für alle betrachteten Moleküle und Methoden höchstens $2 \cdot 10^{-3}$ Å, der maximale relative Fehler bezogen auf den interpolierten Abstand ist 0,06%. Eine Abweichung in dieser Größenordnung ist bei den verwendeten Abbruchkriterien (s.o.) zu erwarten. Die Fehler der Schwingungsfrequenzen liegen unter 7%. Die wichtigsten Beiträge zu diesem Fehler stammen aus der numerischen zweiten Ableitung der Energie.

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist gut. Außer bei I₂ und Pb₂ liegt der experimentell ermittelte Gleichgewichtsabstand innerhalb des Bereichs der berechneten Abstände. Tendenziell ist der Abstand auf HF–Niveau etwas zu kurz, auf BP86– und B3LYP–Niveau zu lang. Die Schwingungsfrequenzen der HF–Ergebnisse liegen, wie auch bei nichtrelativistischen Rechnungen zu beobachten, deutlich zu hoch. BP86 und B3LYP liefern auch hier zufriedenstellende Ergebnisse.

Mit Ausnahme von PbH und Pb₂ stimmen die Gleichgewichtsabstände der HF–Rechnungen

mit den DHF–Werten perfekt überein. Auch bei den beiden Ausnahmen ist die Abweichung mit 0,008 Å bei PbH und 0,003 Å bei Pb₂ sehr klein. Die größte Abweichung in den Schwingungsfrequenzen zeigt sich beim Pb₂ mit 4% des DHF–Werts.

Daß die 2c–ZORA(MP)–BP86–Methode in sehr guter Übereinstimmung die Ergebnisse vierkomponentiger BP86–Rechnungen reproduzieren kann, wurde bereits von van Wüllen und Liu *et al.* gezeigt [41, 42]. Dies gilt, zumindest für die hier betrachteten Gleichgewichtsabstände und Schwingungsfrequenzen, offensichtlich auch für 2c–ZORA(MP)–HF im Vergleich mit DHF. Die hier vorgestellten Zahlen sind dabei besser vergleichbar, als die in [41, 42] vorgestellten, da für die 2c–ZORA(MP)–HF– und DHF–Rechnungen derselbe Basissatz und ähnliche numerische Verfahren verwendet wurden.

2 Bindungslängen und Dissoziationsenergien: Vergleiche mit anderen Arbeiten

In den Tabellen 2 und 3 sind Bindungslängen und Dissoziationsenergien für die Monohydride der *p*–Block–Elemente der sechsten und siebten Periode aufgeführt. Tabelle 4 zeigt die berechneten Bindungslängen und Dissoziationsenergien für TlH, TlAt, (113)(117), PbO und PbS. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Werte auf 2c–ZORA(MP)–HF–, –BP86– und –B3LYP–Niveau werden Werten aus Arbeiten der Gruppen um van Lenthe [22, 23], Lee [43, 44, 45], Liu [41], Rösch [46] und Schwerdtfeger [47] sowie experimentellen Ergebnissen [39] gegenübergestellt. Als Basissätze wurden Basis 1 für HF– und Basis 2 für BP86– und B3LYP–Rechnungen verwendet. 2c–ZORA(MP)–BP86–Rechnungen für TlH, PbH, BiH, (113)H, (114)H, (115)H und PbO wurden bereits von van Wüllen vorgestellt und in [41, 42, 48] mit 4c–BP86–Werten verglichen. Diese Rechnungen wurden für diese Arbeit nochmal, diesmal mit analytischem Gradienten, wiederholt und führen zu demselben Ergebnis.

2.1 Monohydride der *p*–Blockelemente der 6. und 7. Periode

Wie bereits in [41, 42] ausgeführt, stimmen die Ergebnisse der 2c–ZORA(MP)–BP86–Rechnungen mit denen der 4c–BP86–Rechnungen sehr gut überein. Lediglich beim BiH gibt es signifikante Abweichungen in den Dissoziationsenergien. Die Abweichungen sind auf die unterschiedliche Beschreibung des Wismutatoms in dem für 4c–BP86 verwendeten BDF (*Beijing Density Functional Program* [51]) und der hier verwendeten Implementierung zurückzuführen. Während BDF das Atom sphärisch darstellt, kommt es in den *Kramers unrestricted* ZORA(MP)–Rechnungen zu einer Symmetriebrechung, die die Energie deutlich absenkt. Dies trägt dem Multikonfigurations–Grundzustand des Wismutatoms Rechnung. MC–DHF–Rechnungen zeigen, daß der Grundzustand des Atoms ein $(76\%6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1 + 19\%6p_{1/2}^1 6p_{3/2}^2 + 5\%6p_{3/2}^3)$ –Zustand ist. Diese Problematik wird ausführlich in [42] diskutiert. Der gleiche Effekt zeigt sich auch beim Vergleich der HF–, BP86– und B3LYP–Ergebnisse mit Lees RECP–

Methode	TiH				PbH				BiH			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	1,868	−0,034	1,100	−0,538	1,834	−0,006	1,059	−0,421	1,800	0,022	0,943	−0,364
ZORA(MP)–BP86	1,900	−0,030	2,167	−0,501	1,868	−0,001	1,950	−0,679	1,838	0,023	2,346	−0,252
ZORA(MP)–B3LYP	1,892	−0,031	2,081	−0,523	1,858	−0,003	1,685	−0,893	1,828	0,014	2,418	−0,128
2c–ZORA–BP86 [22]	1,900	−0,031	2,10	−0,56	1,832	0,003	2,22	−0,74	1,879	0,023	2,80	0,00
2c–RECP–LDA [44]	1,874	−0,024	2,44	−0,49					1,893	0,026	2,51	−0,02
2c–RECP–BP86 [44]	1,897	−0,030	2,23	−0,44					1,873	0,026	2,37	−0,10
2c–RECP–B3LYP [44]	1,897	−0,023	2,08	−0,51					1,836	0,019	2,16	0,08
2c–RECP–CCSD(T) [49]	1,877	−0,022	2,00	−0,51					1,840	2,53		
2c–RECP–KRCCSD(T) [50]	1,910	−0,021	2,02	−0,50								
2c–SOCISD [43]	1,867	−0,013										
2c–KRCISD [43]	1,857	−0,023										
4c–BP86 [41, 42]	1,901		2,17									
2c–DK–LDA [46]	1,870	−0,026	2,40	−0,56								
2c–DK–BP86 [46]	1,901	−0,023	2,16	−0,56								
Expt. [39]	1,870		2,06		1,838		1,69		1,805		< 3,00	

Methode	PoH				AtH			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	1,753	0,021	1,225	–0,338	1,711	0,024	1,206	–0,727
ZORA(MP)–BP86	1,793	0,030	2,475	–0,386	1,751	0,033	2,532	–0,692
ZORA(MP)–B3LYP	1,775	0,021	2,329	–0,436	1,742	0,032	2,413	–0,669
2c–RECP–LDA [44]	1,825	0,028	2,86	–0,28	1,742	0,035	2,92	–0,74
2c–RECP–BP86 [44]	1,835	0,030	2,53	–0,28	1,751	0,037	2,54	–0,60
2c–RECP–B3LYP [44]	1,816	0,029	2,36	–0,35	1,740	0,036	2,34	–0,75
2c–RECP–CCSD(T) [49]	1,784	0,031	2,27	–0,29	1,742	0,031	2,31	–0,68

Basis 1 für ZORA(MP)–HF, Basis 2 für ZORA(MP)–BP86 und ZORA(MP)–B3LYP, Basis 3 für skalarrelativistische Vergleiche, TZzP an H.

Tabelle 2: Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien der Monohydride der p -Block-Elemente der 6. Periode

Methode	(113)H				(114)H				(115)H			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	1,703	−0,351	0,444	−0,970	2,074	0,087	0,448	−2,040	2,109	0,178	0,802	−0,240
ZORA(MP)–BP86	1,807	−0,244	1,657	−0,886					2,091	0,154	2,035	−0,404
ZORA(MP)–B3LYP	1,785	−0,265	1,642	−0,814					2,091	0,161	2,097	−0,240
2c–RECP–LDA [44]	1,763	−0,246	2,08	−0,79	1,940	0,013	0,76	−2,22	2,048	0,141	2,36	−0,40
2c–RECP–BP86 [44]	1,807	−0,179	1,74	−0,85	1,986	0,179	0,54	−2,13	2,089	0,194	2,12	−0,33
2c–RECP–B3LYP [44]	1,784	−0,197	1,53	−0,95	2,020	0,197	0,34	−2,22	2,087	0,201	1,94	−0,41
2c–RECP–CCSD(T) [49]	1,759	−0,206	1,46	−0,93	1,960	0,068	0,21	−2,18	2,084	0,206	1,82	−0,23
2c–SOCISD [43]	1,845	−0,122										
2c–KRCISD [43]	1,689	−0,279										
4c–BP86 [41, 42]	1,804		1,66		2,098		0,40		2,102		2,07	

Methode	(116)H				(117)H			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	2,038	0,172	0,717	−0,552	1,972	0,157	0,650	−0,953
ZORA(MP)–BP86	2,036	0,151	2,017	−0,628	1,985	0,144	2,017	−0,469
ZORA(MP)–B3LYP	2,022	0,144	1,859	−0,686	1,982	0,148	2,040	−0,360
2c–RECP–LDA [44]	1,972	0,122	2,40	−0,74	1,941	0,132	2,42	−1,07
2c–RECP–BP86 [44]	2,001	0,161	2,15	−0,62	1,962	0,162	2,12	−0,96
2c–RECP–B3LYP [44]	1,994	0,164	1,95	−0,68	1,957	0,165	1,88	−1,03
2c–RECP–CCSD(T) [49]	1,988	0,171	1,81	−0,63	1,949	0,171	1,79	−1,04

Basis 1 für ZORA(MP)–HF, Basis 2 für ZORA(MP)–BP86 und ZORA(MP)–B3LYP, Basis 3 für skalarrelativistische Vergleiche, TZzP an H.

Tabelle 3: Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien der Monohydride der p -Block-Elemente der 7. Periode

Rechnungen [43].

Die von Lee *et al.* erhaltenen Werte [44] weichen leicht von den hier berechneten Allelektronenergebnissen ab, was aber durch die Verwendung von effektiven Rumpfpotentialen durch Lee erklärt werden kann. Die Spinbahneffekte auf Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien stimmen gut mit den RECP-Vergleichsdaten überein. Erwähnenswert ist außerdem die sehr gute Übereinstimmung mit der von Rösch *et al.* durchgeführten Berechnung des Thalliumhydrids auf Douglas-Kroll-Allelektronenniveau [46].

(114)H nimmt in dieser Betrachtung eine gewisse Sonderstellung ein, da Element (114) durch die große Spinbahnaufspaltung im Prinzip ein geschlossenschaliges System ist. In diesem Fall sind die beiden $p_{1/2}$ -Spinorbitale besetzt und die $p_{3/2}$ -Spinorbitale leer. Aufgrund der großen Spin-Bahn-Aufspaltung benötigen Hybridisierungen der $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Orbitale hohe Energien. Auf Hartree-Fock-Niveau bildet sich keine (114)H-Bindung aus, die beiden verwendeten Dichtefunktionalmethoden liefern sehr schwache Bindungen, auf B3LYP-Niveau ist das Molekül sogar fast ungebunden. Dies steht im Gegensatz zu den 2c-RECP-B3LYP-Ergebnissen, bei denen das Wasserstoffatom immerhin mit 0,34eV an Element (114) gebunden ist. Der Grund für diese große Abweichung ist noch nicht geklärt.

Die Abweichung der 2c-ZORA(MP)-B3LYP-Bindungslängen und -Dissoziationsenergien von den experimentellen Daten für TlH, PbH und BiH beträgt nur bis zu 1,2%. Diese Genauigkeit kann mit skalarrelativistischen Methoden normalerweise nicht erreicht werden.

2.2 Thalliumiodid, Thalliumastatid, (113)(117), Bleioxid, Bleisulfid

Wie auch bei den Hydriden ist die Übereinstimmung der hier beschriebenen Methoden bei Molekülen aus zwei schweren Elementen mit den Vergleichsdaten gut. Eine Ausnahme sind die Dissoziationsenergien von (113)(117), was insofern erstaunlich ist, als daß dieses Molekül ein relativ harmloses geschlossenschaliges System darstellen sollte¹⁸.

Die Abnahme der Bindungsenergie von TlI über TlAt zum (113)(117) läßt sich leicht erklären, wenn man die Spin-Bahn-Aufspaltung des Thalliums beziehungsweise des Elements (113) in Betracht zieht. Im Grundzustand des Thalliumatoms ist nur ein $p_{1/2}$ -Spinorbital besetzt, die $p_{3/2}$ -Orbitale gehen nicht weiter in die Bindungsbildung ein, da eine $p_{1/2}$ - $p_{3/2}$ -Hybridisierung wegen der großen Spin-Bahn-Aufspaltung ungünstig ist. Die $p_{3/2}$ -Orbitale und $p_{1/2}$ -Orbitale des Iods können noch relativ leicht hybridisieren, um Hybridorbitale zu bilden, die zu einer günstigen Bindung mit den $p_{1/2}$ -Orbitalen des Thalliums führen. Im Thalliumastatid kann durch eine leichte Hybridisierung an beiden Atomen noch eine relativ starke Bindung gebildet werden. Da die Hybridisierung sowohl im Thallium als auch im Astat jedoch schon recht ungünstig ist, ist

¹⁸(113) verhält sich ähnlich wie ein Alkali-Metall, es hat genau ein ungepaartes Valenzelektron über einer vollständig abgeschlossenen d -Schale, (117) dagegen ist ein Halogen, was zu einer einfach zu beschreibenden geschlossenschaligen Konfiguration führt.

Methode	TlI				TlAt				(113)(117)			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	2,886	–0,026	1,623	–0,931	2,961	–0,028	0,994	–1,280	3,026	–0,209	–0,063	–2,045
ZORA(MP)–BP86	2,857	–0,014	2,780	–0,845	2,944	–0,016	2,204	–1,179	3,072	–0,084	1,293	–1,376
ZORA(MP)–B3LYP	2,871	–0,016	2,661	–0,838	2,958	–0,002	2,073	–1,177	3,100	–0,069	1,409	–1,182
2c–RECP–HF [45]					2,982	–0,007	1,20	–1,25	3,048	–0,114	0,007	–2,163
2c–RECP–MP2 [45]					2,907	–0,003	2,05	–1,22	3,021	–0,046	0,947	–2,203
2c–RECP–CCSD [45]					2,938	–0,003	1,84	–1,20	3,059	–0,057	0,795	–2,085
2c–RECP–CCSD(T) [45]					2,937	0,000	1,96	–1,20	3,071	–0,038	0,954	–2,046
Rel. QCI [47]	2,862		2,416									
Rel. MP2 [47]	2,859		2,527									
2c–ZORA–BP86 [22]	2,858	–0,014	2,71	–0,91								
1c–ZORA(ESA)–BP86 [23]	2,874											
Expt. [39]	2,814											

Methode	PbO				PbS			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	1,847	–0,020	0,066	–0,737	2,268	0,002	1,321	–0,744
ZORA(MP)–BP86	1,939	–0,002	4,306	–1,127	2,319	–0,002	3,761	–1,092
ZORA(MP)–B3LYP	1,924	0,000	3,547	–1,311	2,310	–0,001	3,280	–1,279
2c–ZORA–BP86 [22]	1,937	–0,002	4,15	–1,36				
1c–ZORA(ESA)–BP86 [23]	1,939							
4c–BP86 [41]	1,939		4,39					
2c–DK–LDA [46]	1,912	0,002	5,34	–1,31				
2c–DK–BP86 [46]	1,939	–0,002	4,39	–1,16				
Expt. [39]	1,922		3,87		2,287			

Basis 1 für ZORA(MP)–HF, Basis 2 für ZORA(MP)–BP86 und ZORA(MP)–B3LYP, Basis 3 für skalarrelativistische Vergleiche, TZzP an O, TZP an S.

Tabelle 4: Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien verschiedener zweiatomiger Verbindungen von p -Block-Elementen der 6. und 7. Periode

Methode	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	2,482	–0,014	0,845	–0,975
ZORA(MP)–BP86	2,455	–0,007	2,634	–0,637
ZORA(MP)–B3LYP	2,479	–0,009	2,423	–0,643
1c-RECP-MP2 [52]	2,380			
Expt. [53]	2,413			

Tabelle 5: Spin–Bahn–Effekte auf den Tl–Cp–Abstand und die Dissoziationsenergie des TlCp

die Bindungsenergie deutlich kleiner als im TlI. In den Elementen (113) und (117) ist praktisch keine Hybridisierung der $p_{1/2}$ – und $p_{3/2}$ –Orbitale möglich. Die $p_{1/2}$ –Orbitale des Elements (113) müssen daher mit $p_{3/2}$ –Orbitalen des Elements (117) wechselwirken. Dies führt effektiv zu einer deutlich schwächeren Bindung, da in diesem Fall sowohl bindende als auch antibindende Anteile gleichzeitig auftreten.

3 Spin–Bahn–Effekte in mehratomigen Molekülen

In den vorangegangenen Ausführungen konnte dargestellt werden, daß die Implementation der ZORA(MP)–Methode und des Geometriegradienten sinnvolle, mit den Literaturwerten konsistente Ergebnisse liefert. Bisher existieren nur wenige Vergleichsdaten für mehratomige Moleküle, daher können die folgenden Ergebnisse nur mit einer kleinen Auswahl an Werten aus anderen Gruppen verglichen werden. Als Basissätze kommen wieder Basis 1 für HF– und Basis 2 für BP86– und B3LYP–Rechnungen zum Einsatz. Für die leichteren Elemente wurden TZzP und an Brom HKPz verwendet (siehe Anhang D).

Da in der 2c–ZORA(MP)–Methode keine Symmetrieunterstützung implementiert ist, wurden alle Strukturen in C_1 –Symmetrie berechnet. Teilweise wurde allerdings durch das Festhalten bestimmter interner Koordinaten die Symmetrie des Moleküls vorgegeben.

3.1 η^5 –Cyclopentadienylthallium

Der η^5 –Cyclopentadienylthallium–Komplex (Tabelle 5) wurde von Pyykkö *et al.* [52] im Rahmen umfangreicherer Rechnungen an Metallocenen auf einkomponentigem MP2–Niveau mit verschiedenen relativistischen effektiven Rumpfpotentialen berechnet. Der Abstand zwischen Thallium und dem Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings wird dabei im Vergleich zum experimentellen Wert unterschätzt. Dagegen überschätzen alle hier verwendeten Methoden diesen Abstand leicht. Da Pyykkö leider die Bindungsenergie nicht bestimmt hat, liegen hier keine Vergleichsdaten vor. Der ermittelte Wert von 2,4 eV auf B3LYP–Niveau erscheint jedoch plausibel.

Methode	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	D_e/eV	$\Delta_{SO}D_e/\text{eV}$
ZORA(MP)–HF	1,741	0,136	2,206	–0,008
ZORA(MP)–BP86	1,762	–0,007	3,003	–0,002
ZORA(MP)–B3LYP	1,755	–0,007	2,997	0,033
2c–RECP–HF [54]	1,737	–0,003		
Rel. QCI [47]	1,767			
Rel. MP2 [47]	1,755			

Tabelle 6: Spin-Bahn-Effekte auf die Geometrie und Dissoziationsenergie von PbH_4

3.2 PbH_4

Im PbH_4 -Molekül (Tabelle 6) treten nur geringe Spin-Bahn-Effekte auf, wie bei einem hochsymmetrischen, geschlossenschaligen Molekül zu erwarten ist. Die PbH_4 -Struktur wurde durch eine entsprechende Wahl der internen Koordinaten in T_d -Symmetrie gehalten. Die von Schwerdtfeger *et al.* auf MP2- und QCI-Niveau und von Lee [54] auf 2c-HF-Niveau mit Rumpfpotentialen berechneten Daten können hier gut reproduziert werden. Für die Dissoziationsenergie der homolytischen Spaltung einer Pb–H-Bindung, $\text{PbH}_4 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{PbH}_3^\bullet$, liegen keine Vergleichsdaten vor. Die Bindungsenergie liegt erwartungsgemäß mit 3 eV recht hoch, da das radikalische PbH_3^\bullet energetisch eher ungünstig ist. Zum Vergleich: Die Bindungsenergie im PbH-Molekül beträgt mit 1,69 eV nur gut die Hälfte.

3.3 BiHFI

BiHFI wurde als Modell für die Berechnung von Energiebarrieren gewählt (Tabellen 7 und 8). Dieses Molekül gilt als guter Kandidat zum experimentellen Nachweis paritätsverletzender Wechselwirkungen in Molekülen. Da es in der verwendeten TURBOMOLE-Version nicht möglich ist, Übergangsstrukturen zu optimieren, wurde für die Übergangsstruktur eine planare Geometrie angenommen (C_s -Symmetrie wurde durch die Wahl der internen Koordinaten vorgegeben). Im globalen Minimum bilden jeweils zwei Substituenten einen Winkel von 90° , liegen also gerade auf den x -, y - und z -Achsen. Dies läßt sich mit einer Hybridisierung der $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Orbitale des Wismuts zu p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen erklären, was zu geringen Spin-Bahn-Effekten auf die Geometrie führt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der p -Schale beträgt etwa 3 eV und kann durch die Bildung von zwei oder mehr Bindungen leicht aufgewogen werden.

In der angenommenen Übergangsstruktur ist diese Hybridisierung wegen der aufgezwungenen Planarität des Moleküls nicht möglich. Stattdessen bildet sich zwischen den beiden elektronegativen Substituenten Fluor und Iod gemeinsam mit Wismut eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung aus. Das erklärt die Aufweitung der Bi–F- und Bi–I-Abstände. Die $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Orbitale hybridisieren zu p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen, und es bildet sich eine σ -Bindung über alle drei Atome. Dies ist völlig analog zur skalarrelativistischen Situation. Entsprechend sind die Spin-Bahn-Effekte auf die C_s -Geometrie klein. Die Bildung einer Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung und einer normalen Bindung in der planaren Struktur entspricht gegenüber

	Minimum			C_s -Geometrie		
	HF	BP86	B3LYP	HF	BP86	B3LYP
Bi-I/Å	2,806	2,831	2,833	2,976	2,981	2,986
Bi-F/Å	1,995	2,057	2,045	2,065	2,124	2,110
Bi-H/Å	1,768	1,819	1,805	1,746	1,803	1,789
\angle H-Bi-I/ $^\circ$	93,7	93,4	93,6	84,0	84,4	86,6
\angle H-Bi-F/ $^\circ$	91,9	92,8	92,4	84,1	87,3	84,6
\angle F-Bi-I/ $^\circ$	97,5	99,5	98,9	168,1	171,7	171,3
$\Delta E/\text{eV}$				1,416	0,958	1,058

Tabelle 7: Geometrien und Energiebarriere der Inversion von BiHFI

	Minimum			C_s -Geometrie		
	HF	BP86	B3LYP	HF	BP86	B3LYP
Bi-I/Å	-0,001	0,009	0,007	-0,002	0,020	0,019
Bi-F/Å	0,004	0,009	0,008	0,009	0,007	0,008
Bi-H/Å	-0,011	-0,007	-0,008	-0,015	-0,010	-0,011
\angle H-Bi-I/ $^\circ$	0,2	0,1	0,2	-0,4	-1,4	0,8
\angle H-Bi-F/ $^\circ$	-0,3	-0,3	-0,5	-0,7	-0,5	-2,4
\angle F-Bi-I/ $^\circ$	-0,2	-0,1	-0,2	-1,1	-1,8	-1,5
$\Delta E/\text{eV}$				-0,082	-0,116	-0,119

Tabelle 8: Spin-Bahn-Effekte auf Geometrien und die Energiebarriere der Inversion von BiHFI

den drei Bindungen des Minimums einer Abnahme der Bindungsordnung um eins. Dies erklärt die hohe Inversionsbarriere des Moleküls von etwa 1 eV.

3.4 Element-(116)-Hydrid und -Halogenide

Für die Diskussion der folgenden Moleküle ist es hilfreich, eine genauere Vorstellung über die Gestalt der p -Orbitale im relativistischen Fall zu haben. Eine Möglichkeit, die $p_{1/2^-}$ und $p_{3/2^-}$ -Orbitale in p_x^- , p_y^- und p_z^- -Orbitalen darzustellen, ist:

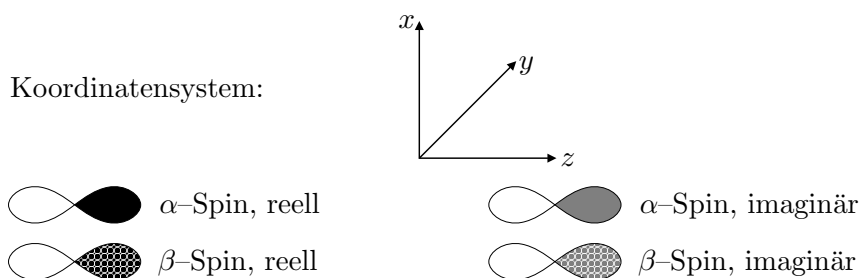
$$\begin{aligned}
 p_{1/2} : \quad & \begin{pmatrix} ip_y - p_x \\ p_z \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -ip_z \\ p_y - ip_x \end{pmatrix}, \\
 p_{3/2}, \quad |\hat{j}_z\rangle = \frac{3}{2} \quad (p_{3/2,3/2}) : \quad & \begin{pmatrix} p_y - ip_x \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ ip_x + p_y \end{pmatrix}, \\
 p_{3/2}, \quad |\hat{j}_z\rangle = \frac{1}{2} \quad (p_{3/2,1/2}) : \quad & \begin{pmatrix} 2ip_z \\ p_y - ip_x \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} p_x - ip_y \\ 2p_z \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Die $p_{1/2}$ haben eine sphärische Elektronendichte mit α - bzw. β -Spinkomponente entlang der z -Achse und der jeweils anderen Spinkomponente in der xy -Ebene. Die $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale führen zu

einer toroidalen Elektronendichte in der xy -Ebene. Eines ist ein reines α -Spinorbital, das andere ein reines β -Spinorbital. Die $p_{3/2,1/2}$ -Orbitale sind jeweils ein entlang der z -Achse gestrecktes Ellipsoid mit einer Spinkomponente entlang der z -Achse und der anderen Komponente in der xy -Ebene. Durch Hybridisierung der $p_{1/2}$ - mit den $p_{3/2}$ -Orbitalen lassen sich wieder p_x -, p_y - und p_z -Orbitale bilden. Eine sp -Hybridisierung ist dagegen wegen der großen energetischen Absenkung der s -Orbitale in der relativistischen Betrachtung meist ungünstig.

Hervorzuheben ist, daß es bei der Bindungsbildung zwischen zweikomponentigen Orbitalen zu neuen Arten chemischer Bindungen kommt, die sowohl σ - als auch π -Anteile besitzen. So hat z.B. eine Bindung zwischen zwei $p_{3/2,1/2}$ -Orbitalen entlang der z -Achse einen σ -Anteil in der einen Spinkomponente und einen π^* -Anteil in der anderen Komponente ($\sigma\pi^*$ -Bindung). Die Bindungsstärke hängt dabei vom Verhältnis des σ - und π -Überlapps ab. Allgemein überwiegt der σ -Anteil, so daß eine schwache Bindung entsteht.

Die Abbildungen in den folgenden Abschnitten verwenden folgende Konventionen:



Es wird nur jeweils ein Spinorbital eines Kramers-Paares dargestellt, für das andere Spinorbital gilt die gleiche Betrachtung.

Um einen Überblick über die Bindungsmechanismen in Verbindungen superschwerer Elemente zu erhalten, wurden die Strukturen des Element-(116)-Hydrids ((116) H_2) und der Element-(116)-Halogenide ((116) X_2 , $X=F, Cl, Br, I, At, (117)$) mit dem hier vorgestellten Formalismus berechnet (Tabelle 9). Alle Moleküle wurden durch Festhalten der entsprechenden internen Koordinaten in C_{2v} -Symmetrie gehalten.

Das Hydrid bildet in dieser Betrachtung eine Ausnahme, da im Wasserstoff ein s -Elektron statt eines p -Elektrons für die Bindungsbildung benutzt wird. Entsprechend ist der Bindungswinkel $H-(116)-H$ von 90° einfach durch eine σ -Bindung der $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale mit einem Wasserstoff und eine der $p_{3/2,1/2}$ -Orbitale mit dem anderen Wasserstoff zu erklären. Dieselbe Geometrie läßt sich auch mit p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen erklären. Entsprechend ist der Spin-Bahn-Effekt auf den Bindungswinkel sehr klein. Da jedoch bei der Wechselwirkung eines s -Orbitals mit $p_{3/2}$ -Orbitalen nur eine Komponente der p -Orbitale beteiligt sein kann, ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Bindungslänge groß.

Bei den Halogeniden ist ein eindeutiger Trend zu erkennen: Während die Bindungslänge

Methode	(116)H ₂				(116)F ₂			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$
ZORA(MP)–HF	2,053	0,191	96,9	6,1	2,276	0,175	180,0	79,5
ZORA(MP)–BP86	2,048	0,164	93,0	3,1	2,288	0,146	146,4	45,8
ZORA(MP)–B3LYP	2,048	0,166	94,0	3,7	2,285	0,152	160,2	59,6

Methode	(116)Cl ₂				(116)Br ₂			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$
ZORA(MP)–HF	2,745	0,195	179,2	76,8	2,895	0,199	178,9	75,7
ZORA(MP)–BP86	2,728	0,160	144,4	40,8	2,878	0,168	169,7	64,4
ZORA(MP)–B3LYP	2,736	0,168	160,8	57,5	2,884	0,169	171,3	66,6

Methode	(116)I ₂				(116)At ₂			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$
ZORA(MP)–HF	3,112	0,208	179,1	75,9	3,202	0,213	179,7	76,8
ZORA(MP)–BP86	3,091	0,178	172,3	65,9	3,210	0,208	178,3	72,3
ZORA(MP)–B3LYP	3,098	0,180	173,4	67,9	3,213	0,206	179,6	74,4

Methode	(116)(117) ₂			
	$r_e/\text{\AA}$	$\Delta_{SO}r_e/\text{\AA}$	$\angle/^\circ$	$\Delta_{SO}\angle/^\circ$
ZORA(MP)–HF	3,421	0,313	175,2	73,9
ZORA(MP)–BP86	3,485	0,371	179,1	72,2
ZORA(MP)–B3LYP	3,416	0,291	178,9	75,1

Basis 1 an I, At, (116) und (117), TZP an H, F und Cl, HKPz an Br.

Tabelle 9: Bindungslängen und –winkel in (116)X₂, (X=H, F, Cl, Br, I, At, (117))

mit steigender Ordnungszahl des Substituenten stetig zunimmt, werden die Moleküle zunehmend gestreckter, bis zum Astatid bzw. (117)id, die bereits einen Bindungswinkel von etwa 180° aufweisen. Bemerkenswert ist, daß die Spinbahneffekte auf den Winkel besonders groß sind. Der skalarrelativistische Bindungswinkel beträgt bei allen Molekülen außer (116)H₂ etwa 105° und läßt darauf schließen, daß die Aufweitung des Winkels nicht auf die Größe der Liganden zurückzuführen ist. Bei (116)At₂ und (116)(117)₂ ist zudem ein größerer Spinbahneffekt auf die Bindungslänge zu beobachten, der aus der antibindenden π -Komponente der $p_{3/2}$ - $p_{3/2}$ -Bindung stammt (s.u.). Mit folgendem Ansatz läßt sich der große Spin-Bahn-Effekt und der Trend zu größeren Bindungswinkeln bei schwereren Liganden erklären.

Eine 90°-Anordnung der Liganden benötigt für eine optimale Überlappung der Atomorbitale eine $p_{1/2}$ - $p_{3/2}$ -Hybridisierung der Ligandenorbitale (Abb. 1). Die günstigste Hybridisierung am Liganden hängt dabei stark vom Verhältnis des σ -artigen zum π -artigen Überlapp der Orbitale ab. In der folgenden Tabelle wird dem Verhältnis des π - und σ -Überlapps eines $p_{3/2,1/2}$ -Orbitals mit einem $p_{1/2}$ - $p_{3/2,1/2}$ -Hybridorbital das jeweils günstigste Orbital gegenübergestellt (Abb. 1 links).

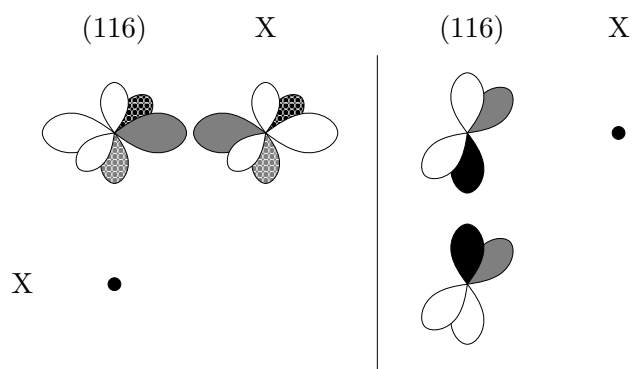


Abbildung 1: Kombination der $p_{3/2,1/2}$ - und $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale mit $p_{1/2}$ - $p_{3/2,1/2}$ -Hybridorbitalen des Liganden im gewinkelten $(116)X_2$

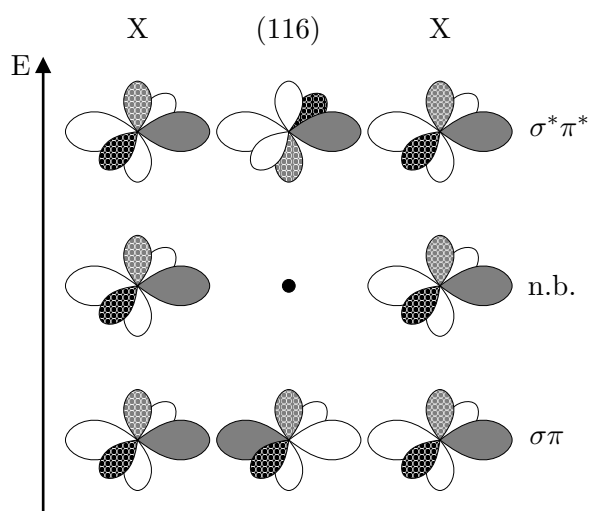


Abbildung 2: Kombination eines $p_{3/2,1/2}$ -Orbitals mit $p_{1/2}$ - $p_{3/2,1/2}$ -Hybridorbitalen im linearen $(116)X_2$

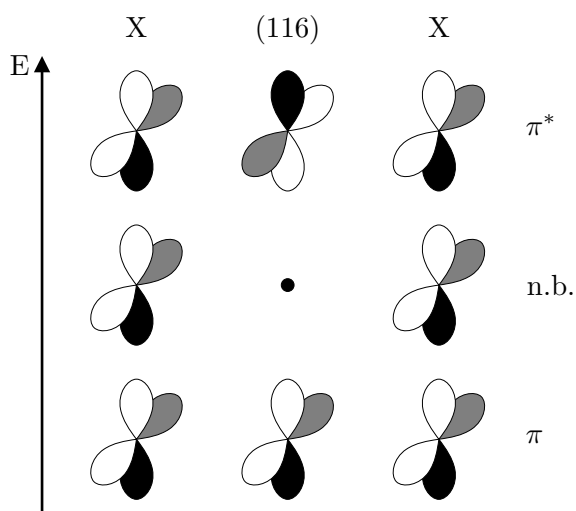
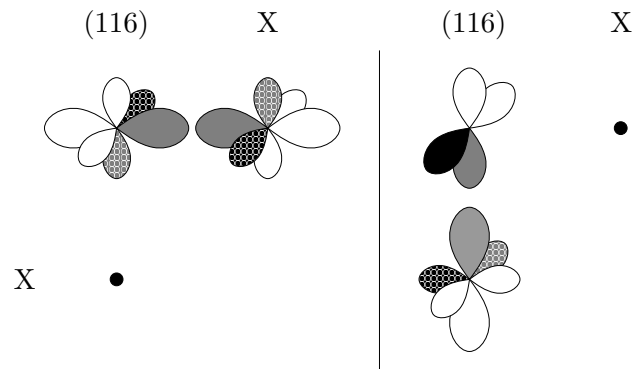
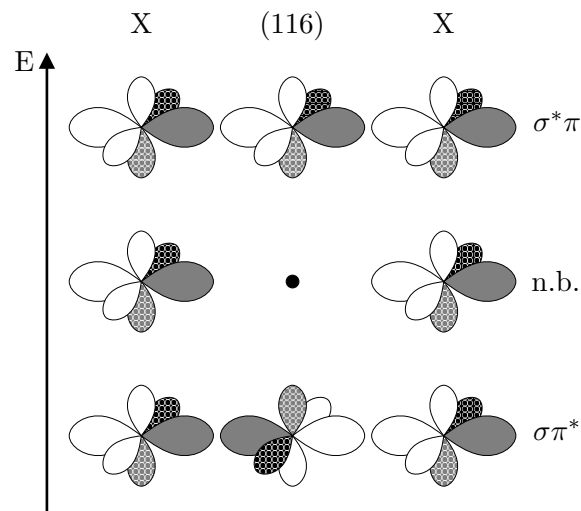


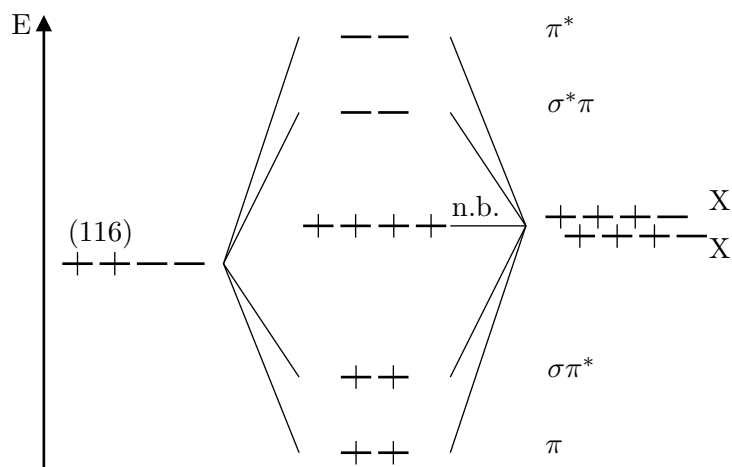
Abbildung 3: Kombination der $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale im linearen $(116)X_2$

Abbildung 4: Kombination der $p_{3/2,1/2}$ - und $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale im gewinkelten $(116)X_2$ Abbildung 5: Kombination der $p_{3/2,1/2}$ -Orbitale im linearen $(116)X_2$

π/σ	Orbital
0	$\begin{pmatrix} p_z \\ 0 \end{pmatrix}$
0,5	$\begin{pmatrix} 4p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix}$
1	$\begin{pmatrix} 2p_z \\ p_x + ip_y \end{pmatrix}$

Je kleiner der π -artige Überlapp im Verhältnis ist, desto mehr p_z -Anteil wird für die stärkste Bindung im Hybridorbital benötigt und desto höher ist auch dessen $p_{1/2}$ -Anteil.

Für die Überlappung eines $p_{3/2,3/2}$ -Orbitals mit einem $p_{1/2}$ - $p_{3/2,1/2}$ -Hybridorbital (Abb. 1 rechts) gilt prinzipiell dieselbe Betrachtung. Beide in Abb. 1 dargestellten Bindungen haben also einen relativ großen σ -Anteil. Im linearen Fall wird eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen- $\sigma\pi$ -Bindung analog zu Abb. 1 links gebildet (Abb. 2). Die $p_{3/2,3/2}$ -Orbitale des Liganden können dann aber nur eine reine π -Bindung eingehen (Abb. 3). Da σ -Bindungen im Allgemeinen günstiger als π -Bindungen sind, wird eine gewinkelte Anordnung bevorzugt.

Abbildung 6: MO-Diagramm der Wechselwirkungen der $p_{3/2}$ -Spinorbitale des linearen $(116)X_2$

Bei schweren Liganden ist wegen der großen Spin-Bahn-Aufspaltung eine $p_{1/2}$ - $p_{3/2}$ -Hybridisierung nicht möglich. Im gewinkelten Molekül treten daher ungünstigere Bindungen als im linearen Fall auf (Abb. 4). In diesem Fall ist die lineare Anordnung günstiger und es werden zwei Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen aufgebaut: Eine π -Bindung aus den $p_{3/2,3/2}$ -Orbitalen aller Atome (Abb. 3) und eine $\sigma\pi^*$ -Bindung aus den $p_{3/2,1/2}$ -Orbitalen (Abb. 5), die vermutlich nur eine sehr geringe Bindungsstärke aufweist. Dies führt zu dem in Abb. 6 dargestellten Molekülorbitalschema¹⁹.

Mit dieser einfachen Betrachtung läßt sich der Bindungswinkel von 145° (BP86) bzw. 160° (B3LYP) bei leichten Liganden nicht vollständig erklären. Vermutlich wird eine gestrecktere Anordnung aufgrund der hohen Elektronegativität der Liganden bevorzugt.

¹⁹In diesem Schema sind *Spinorbitale* angegeben und daher vier $p_{3/2}$ -Orbitale pro Atom und nur ein Elektron pro Orbital.

VI Zusammenfassung

In dieser Arbeit habe ich die Entwicklung eines zweikomponentigen ZORA(MP)-Verfahrens (2c-ZORA(MP)) im Rahmen des Hartree-Fock-Formalismus und eines zweikomponentigen ZORA(MP)-Geometriegradienten für DFT- und Hartree-Fock-Verfahren vorgestellt. Diese Methoden wurden in eine modifizierte Version des Programmpakets TURBOMOLE [21] implementiert. Zusammen mit dem bereits vorhandenen ZORA(MP)-DFT-Verfahren lassen sich auch Dichtefunktionale mit exaktem Austausch verwenden. Zum Vergleich mit anderen Arbeiten und um einen Einblick in das Verhalten von Molekülen mit schweren und superschweren Elementen zu erhalten, wurden zweikomponentige ZORA(MP)-HF, -BP86- und -B3LYP-Rechnungen an verschiedenen Molekülen durchgeführt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren bestehen vor allem durch ihre effiziente Integration in bestehende quantenchemische Programme, da wichtige Routinen nur leicht verändert werden müssen, um im zweikomponentigen Fall weiterhin verwendet werden zu können. Durch die Entwicklung des zweikomponentigen ZORA(MP)-Gradienten in dieser Arbeit ist es möglich, Strukturen von Molekülen schwerer und superschwerer Elemente auf relativistischem Allelektro-nenniveau automatisiert zu optimieren.

Die Abweichungen der Geometrien zu den mit vollrelativistischen vierkomponentigen Dirac-Hartree-Fock- (DHF) beziehungsweise Dirac-Kohn-Sham-Methoden berechneten sind — bei zweiatomigen Molekülen — sehr gering. Man kann daher davon ausgehen, daß auch bei mehratomigen Molekülen die Geometrien denen der vierkomponentigen Varianten weitestgehend entsprechen. Die durch Interpolation gewonnenen Gleichgewichtsabstände zweiatomiger Moleküle auf 2c-ZORA(MP)-HF- und DHF-Niveau stimmen nahezu perfekt überein. Abweichungen innerhalb der berechneten Moleküle zeigen sich lediglich bei PbH (0,008 Å) und Pb₂ (0,003 Å). Die Abweichungen in den berechneten Schwingungsfrequenzen liegen unter 4%. Der analytische Geometriegradient liefert sehr gute Übereinstimmungen zu den interpolierten Abständen. Der maximale Fehler der Bindungsabstände ist 0,06% bzw. 0,002 Å.

Zum Vergleich mit veröffentlichten Ergebnissen anderer Autoren wurden die Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien der Monohydride der *p*-Block-Elemente der 6. und 7. Periode auf zweikomponentigem ZORA(MP)-BP86- und -B3LYP-Niveau berechnet. Die bereits von van Wüllen und Liu in [41, 42, 48] festgestellte sehr geringe Abweichung der 2c-ZORA(MP)-BP86-Ergebnisse zu vierkomponentigen BP86-Rechnungen konnte nochmals reproduziert werden. Lees 2c-RECP-Rechnungen [44, 49] liegen für Thallium bis Astat im gleichen Bereich wie die 2c-ZORA(MP)-Ergebnisse. Bei den superschweren Elementen (113) bis (117) liefern sie jedoch im Vergleich kürzere Bindungsabstände. Für die Elemente der 6. Periode sind die Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten bei einem maximalen Fehler von 1,2% (B3LYP) für Dichtefunktionale sehr gut. Hier wird die Güte der ZORA(MP)-Näherung in Kombination mit den verwendeten Funktionalen deutlich. Im Allgemeinen erscheint es nicht

notwendig, auf deutlich aufwendigere vierkomponentige Verfahren zurückzugreifen, da der hier vorgestellte Formalismus in der Lage ist, Bindungslängen und Dissoziationsenergien mit derselben Genauigkeit vorherzusagen.

Mit einem Tl–Cp–Abstand von 2,479 Å (B3LYP) bzw. 2,455 Å (BP86) wird der experimentell ermittelte Abstand im Thalliumcyclopentadienyl (2,413 Å) nur leicht überschätzt. Die berechnete Energie für die Dissoziation $\text{TlCp} \rightarrow \text{Tl}^\bullet + \text{Cp}^\bullet$ beträgt 2,423 eV (B3LYP) bzw. 2,634 eV (BP86).

Der von Schwerdtfeger [47] mit MP2 ermittelte Gleichgewichtsabstand der Pb–C–Bindung im PbH_4 von 1,755 Å konnte auf 2c–ZORA(MP)–B3LYP–Niveau reproduziert werden. Für die Dissoziationsenergie ($\text{PbH}_4 \rightarrow \text{PbH}_3^\bullet + \text{H}^\bullet$) von etwa 3 eV (B3LYP und BP86) liegen keine Vergleichdaten vor.

Als Modellsystem zur Berechnung einer Energiebarriere wurde die Inversionsbarriere des BiHFI–Moleküls gewählt. Der Winkel zwischen den Substituenten beträgt in der optimierten, pyramidalen Struktur etwa 90°. Zwingt man das System in eine planare C_s –Symmetrie²⁰, richten sich Fluor, Wismut und Iod in einer Linie aus (Bindungswinkel nahe 180°) und bilden eine Drei–Zentren–Zwei–Elektronen–Bindung. Dies entspricht einer Abnahme der Bindungsordnung um eins. Entsprechend liegt die Inversionsbarriere mit 1,058 eV (B3LYP) bzw. 0,958 eV (BP86) im Bereich von Bindungsenergien.

Um Trends in mehratomigen Verbindungen superschwerer Elemente zu untersuchen, wurden die Strukturen von $(116)\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}, (117)$) berechnet. Der Bindungswinkel im Hydrid beträgt 90°, der Bindungsabstand 2,05 Å. Bei den Halogeniden ist ein eindeutiger Trend zu erkennen: im Fluorid und Chlorid liegt der Bindungswinkel bei 160° (B3LYP, BP86: 145°), Bromid und Iodid zeigen einen Bindungswinkel von etwa 170°. Beim Astatid und der Element–(117)–Verbindung ist das Molekül linear. Interessanterweise liegt der Bindungswinkel in der skalarrelativistischen Betrachtung für alle Halogenide bei 105°. Die Winkelaufweitung ist also nicht auf die Abstoßung der großen Ligandenatome zurückzuführen. Die Situation bei den leichten Liganden Fluor und Chlor läßt sich durch eine Hybridisierung der $p_{1/2}$ – und $p_{3/2}$ –Orbitale der Liganden erklären. Dadurch können mit den nicht hybridisierbaren $p_{3/2}$ –Orbitalen des Elements (116) günstigere Bindungen als ohne diese Hybridisierung gebildet werden. Bei schwereren Elementen ist wegen der größeren Spin–Bahn–Aufspaltung die $p_{3/2}$ – $p_{1/2}$ –Hybridisierung nicht mehr möglich, was zu neuen Arten chemischer Bindungen führt. Es bilden sich, ähnlich wie im planaren BiHFI, zwei lineare Drei–Zentren–Zwei–Elektronen–Bindungen zwischen den $p_{3/2}$ –Orbitalen aller Atome aus, von denen die eine π –Charakter, die andere jedoch sowohl σ – als auch π^* –Charakter hat und daher nur schwach bindend ist.

Anhand der Vergleichsrechnungen konnte gezeigt werden, daß die ZORA(MP)–Näherung

²⁰ Mit der verwendeten TURBOMOLE–Version ist es nicht möglich, Übergangsstrukturen zu optimieren. Daher wurde als Übergangsstruktur das planare Molekül angenommen.

in der Lage ist, Geometrien von Molekülen schwerer Elemente gut zu reproduzieren. Mit den hier dargestellten Verfahren ist es nun erstmals möglich, Geometrieoptimierungen auf relativistischem Allelektronenniveau automatisiert und mit vertretbarem Zeitaufwand durchzuführen. Die Rechenzeit beträgt etwa das Zwei- bis Dreifache einer vergleichbaren skalarrelativistischen Geometrieoptimierung. Die erhaltenen Geometrien und relativen Energien sind qualitativ gleichwertig zu denen der wesentlich aufwendigeren vierkomponentigen Rechnungen.

A Details zu Kapitel III

1 Dichtematrizen im zweikomponentigen Formalismus

Werden die zweikomponentigen Orbitale im LCAO-Ansatz dargestellt (Gl. (51)) ist die Elektronendichte (Gl. 52)

$$\begin{aligned}
 \rho &= \sum_i \phi_i^* \phi_i \\
 &= \sum_{i\mu\nu} [C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} \chi_\mu \chi_\nu + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta} \chi_\mu \chi_\nu] \\
 &= \sum_{\mu\nu} \left(\sum_i C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} + \sum_i C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta} \right) \chi_\mu \chi_\nu \\
 &= \sum_{\mu\nu} (D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)}) \chi_\mu \chi_\nu \\
 &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(0)} \chi_\mu \chi_\nu
 \end{aligned} \tag{108a}$$

mit $\chi_\mu^* = \chi_\mu$ und $\chi_{\mu\alpha}\chi_{\mu\beta} = 0$. Wie sich leicht zeigen lässt, hängt die Elektronendichte nur vom Realteil der Gesamtdichtematrix $\text{Re}(\mathbb{D}^{(0)})$, ab. Da $\chi_\mu \chi_\nu = \chi_\nu \chi_\mu$ gilt:

$$\rho = \sum_{\mu} D_{\mu\mu}^{(0)} \chi_\mu^2 + 2 \sum_{\mu>\nu} (D_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\nu\mu}^{(0)}) \chi_\mu \chi_\nu. \tag{108b}$$

$\mathbb{D}^{(0)}$ ist hermitesch, also ist $D_{\mu\nu}^{(0)} = (D_{\nu\mu}^{(0)})^*$ und daher $\text{Im}(D_{\mu\mu}^{(0)}) = 0$ und $\text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) = \text{Re}(D_{\nu\mu}^{(0)})$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \rho &= \sum_{\mu} \text{Re}(D_{\mu\mu}^{(0)}) \chi_\mu^2 + 2 \sum_{\mu>\nu} (D_{\mu\nu}^{(0)} + (D_{\mu\nu}^{(0)})^*) \chi_\mu \chi_\nu \\
 &= \sum_{\mu} \text{Re}(D_{\mu\mu}^{(0)}) \chi_\mu^2 + 2 \sum_{\mu>\nu} 2 \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_\mu \chi_\nu \\
 &= \sum_{\mu} \text{Re}(D_{\mu\mu}^{(0)}) \chi_\mu^2 + 2 \sum_{\mu>\nu} (\text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) + \text{Re}(D_{\nu\mu}^{(0)})) \chi_\mu \chi_\nu \\
 &= \sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_\mu \chi_\nu.
 \end{aligned} \tag{108c}$$

Der Erwartungswert eines Operators ergibt sich aus der Kontraktion seiner Matrixdarstellung mit der Dichtematrix:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} O_{\mu\nu}. \tag{109}$$

Mit der zweikomponentigen Dichtematrix

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} \mathbb{D}^{(\alpha\alpha)} & \mathbb{D}^{(\alpha\beta)} \\ \mathbb{D}^{(\beta\alpha)} & \mathbb{D}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} \tag{53}$$

mit

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} &= \sum_i C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} & D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} &= \sum_i C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta} \\ D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} &= \sum_i C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha} & D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} &= \sum_i C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta} \end{aligned} \quad (110)$$

entspricht dies im zweikomponentigen Fall

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} O_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} O_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} O_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} O_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} \right]. \quad (56)$$

Analog dazu lassen sich die Dichtematrizen $\mathbb{D}^{([xyz])}$ so konstruieren, daß

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\mu,\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(0)} O_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(x)} O_{\mu\nu}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} O_{\mu\nu}^{(y)} + D_{\mu\nu}^{(z)} O_{\mu\nu}^{(z)} \right] \quad (57)$$

gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \\ &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{O} | \phi_i \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \sum_i \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O}^{(0)} + \sigma_x \hat{O}^{(x)} + \sigma_y \hat{O}^{(y)} + \sigma_z \hat{O}^{(z)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \sum_i \left[\left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O}^{(0)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \sigma_x \hat{O}^{(x)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \sigma_y \hat{O}^{(y)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \sigma_z \hat{O}^{(z)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (111a)$$

Durch Anwendung der Pauli-Spinmatrizen auf $\hat{O}^{([xyz])} \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix}$ erhält man

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_i \left[\left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O}^{(0)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O}^{(x)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O}^{(y)} \middle| \begin{pmatrix} -i\phi_{i\beta} \\ i\phi_{i\alpha} \end{pmatrix} \right\rangle + \left\langle \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \middle| \hat{O}^{(z)} \middle| \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ -\phi_{i\beta} \end{pmatrix} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (111b)$$

Unter Verwendung des LCAO-Ansatzes Gl. (51) und der Tatsache, daß die α - und β -Basissätze identisch sind, ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_{i\mu\nu} \left[(C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(0)} | \chi_\nu \rangle + (C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta} + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(x)} | \chi_\nu \rangle \right. \\ &\quad \left. + (-iC_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta} + iC_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(y)} | \chi_\nu \rangle + (C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} - C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(z)} | \chi_\nu \rangle \right]. \end{aligned} \quad (112)$$

Dies läßt sich auch durch die Dichtematrix Gl. (53) ausdrücken:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O} \rangle &= \sum_{\mu\nu} \left[(D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(0)} | \chi_\nu \rangle + (D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(x)} | \chi_\nu \rangle \right. \\
&\quad \left. + (-iD_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + iD_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(y)} | \chi_\nu \rangle + (D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} - D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)}) \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(z)} | \chi_\nu \rangle \right] \\
&= \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(0)} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(0)} | \chi_\nu \rangle + D_{\mu\nu}^{(x)} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(x)} | \chi_\nu \rangle \right. \\
&\quad \left. + D_{\mu\nu}^{(y)} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(y)} | \chi_\nu \rangle + D_{\mu\nu}^{(z)} \langle \chi_\mu | \hat{O}^{(z)} | \chi_\nu \rangle \right] \\
&= \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(0)} O_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(x)} O_{\mu\nu}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} O_{\mu\nu}^{(y)} + D_{\mu\nu}^{(z)} O_{\mu\nu}^{(z)} \right]
\end{aligned} \tag{113}$$

mit den Definitionen

$$\begin{aligned}
D_{\mu\nu}^{(0)} &\equiv D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)}, & D_{\mu\nu}^{(x)} &\equiv D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)}, \\
D_{\mu\nu}^{(y)} &\equiv -iD_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + iD_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)}, & D_{\mu\nu}^{(z)} &\equiv D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} - D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)}.
\end{aligned} \tag{114}$$

woraus sich die in Gl. (58) gegebenen Relationen ergeben.

Die Dichtematrix Gl. (53) ist hermitesch, also gilt

$$D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} = (D_{\nu\mu}^{(\alpha\alpha)})^*, \quad D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} = (D_{\nu\mu}^{(\beta\alpha)})^*, \quad D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} = (D_{\nu\mu}^{(\beta\beta)})^*.$$

Durch ihre Konstruktion sind auch $\mathbb{D}^{([0xyz])}$ hermitesche Matrizen:

$$\begin{aligned}
D_{\mu\nu}^{(0)} &= D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} &= (D_{\nu\mu}^{(\alpha\alpha)})^* + (D_{\nu\mu}^{(\beta\beta)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\nu\mu}^{(\beta\beta)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(0)})^* \\
D_{\mu\nu}^{(x)} &= D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} &= (D_{\nu\mu}^{(\beta\alpha)})^* + (D_{\nu\mu}^{(\alpha\beta)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(\beta\alpha)} + D_{\nu\mu}^{(\alpha\beta)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(x)})^* \\
D_{\mu\nu}^{(y)} &= iD_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} - iD_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} &= i(D_{\nu\mu}^{(\alpha\beta)})^* - i(D_{\nu\mu}^{(\beta\alpha)})^* &= (-iD_{\nu\mu}^{(\alpha\beta)} + iD_{\nu\mu}^{(\beta\alpha)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(y)})^* \\
D_{\mu\nu}^{(z)} &= D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} - D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} &= (D_{\nu\mu}^{(\alpha\alpha)})^* - (D_{\nu\mu}^{(\beta\beta)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(\alpha\alpha)} - D_{\nu\mu}^{(\beta\beta)})^* &= (D_{\nu\mu}^{(z)})^*.
\end{aligned}$$

Der Erwartungswert eines Operators muß reell sein. Dies folgt allgemein aus der Kontraktion zweier hermitescher Matrizen:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O} \rangle &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} O_{\mu\nu} \\
&= \sum_{\mu} D_{\mu\mu} O_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} D_{\mu\nu} O_{\mu\nu} \\
&= \sum_{\mu} \text{Re}(D_{\mu\mu}) \text{Re}(O_{\mu\mu}) + \sum_{\mu > \nu} [D_{\mu\nu} O_{\mu\nu} + D_{\nu\mu} O_{\nu\mu}] \\
&= \sum_{\mu} \text{Re}(D_{\mu\mu}) \text{Re}(O_{\mu\mu}) + \sum_{\mu > \nu} [D_{\mu\nu} O_{\mu\nu} + D_{\mu\nu}^* O_{\mu\nu}^*]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mu} \operatorname{Re}(D_{\mu\mu}) \operatorname{Re}(O_{\mu\mu}) + \sum_{\mu > \nu} 2 \operatorname{Re}(D_{\mu\nu} O_{\mu\nu}) \\
&= \sum_{\mu} \operatorname{Re}(D_{\mu\mu}) \operatorname{Re}(O_{\mu\mu}) + \sum_{\mu > \nu} [\operatorname{Re}(D_{\mu\nu} O_{\mu\nu}) + \operatorname{Re}(D_{\nu\mu}^* O_{\nu\mu}^*)] \\
&= \sum_{\mu} \operatorname{Re}(D_{\mu\mu}) \operatorname{Re}(O_{\mu\mu}) + \sum_{\mu > \nu} [\operatorname{Re}(D_{\mu\nu} O_{\mu\nu}) + \operatorname{Re}(D_{\nu\mu} O_{\nu\mu})] \\
&= \sum_{\mu} \operatorname{Re}(D_{\mu\mu}) \operatorname{Re}(O_{\mu\mu}) + \sum_{\mu \neq \nu} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu} O_{\mu\nu}) \\
&= \sum_{\mu\nu} [\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}) \operatorname{Re}(O_{\mu\nu}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}) \operatorname{Im}(O_{\mu\nu})] \tag{115a}
\end{aligned}$$

Ist \hat{O} ein reeller Operator ergibt sich

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{\mu\nu} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}) O_{\mu\nu}. \tag{115b}$$

Dies gilt insbesondere für den Coulomb-Operator.

2 Eigenschaften des Coulomb-Operators

Die Matrixelemente des Coulomb-Operators \hat{J} mit

$$\langle \phi_p | \hat{J} | \phi_q \rangle = \sum_j \iint \phi_p^*(\vec{r}_1) \phi_q(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \tag{64}$$

sind

$$J_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{J} | \chi_\nu \rangle = \sum_j \iint \chi_\mu(\vec{r}_1) \chi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \tag{116}$$

Da χ_μ , χ_ν und ρ reell sind, ist auch der Coulomb-Operator reell und spinunabhängig. Die Coulomb-Energie eines Systems ist daher (Gl. (115b))

$$\begin{aligned}
E_{Coul} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}) J_{\mu\nu}^{(0)} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}) (\mu\nu | \rho\sigma). \tag{117}
\end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Coulomb-Energie lassen sich außerdem die Symmetrieeigenschaften der Zweielektronenintegrale reeller Basisfunktionen ausnutzen. Für reelle Basisfunktionen μ , ν , ρ und σ gilt

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = (\mu\nu | \sigma\rho) = (\nu\mu | \rho\sigma) = (\nu\mu | \sigma\rho). \tag{118}$$

und daher

$$\begin{aligned}
&\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) (\mu\nu | \rho\sigma) + \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\sigma\rho}^{(0)}) (\mu\nu | \sigma\rho) \\
&\quad + \operatorname{Re}(D_{\nu\mu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) (\nu\mu | \rho\sigma) + \operatorname{Re}(D_{\nu\mu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\sigma\rho}^{(0)}) (\nu\mu | \sigma\rho) \\
&\quad = 4 \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) (\mu\nu | \rho\sigma). \tag{119}
\end{aligned}$$

3 Eigenschaften des Austauschoperators

Die Austauschenergie eines Systems ergibt sich wie üblich durch die Kontraktion des Austauschoperators mit der Dichtematrix. Im zweikomponentigen Fall erhält man für die Matrixelemente des Austauschoperators

$$\hat{K} = \begin{pmatrix} \hat{K}^{(\alpha\alpha)} & \hat{K}^{(\alpha\beta)} \\ \hat{K}^{(\beta\alpha)} & \hat{K}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix} \quad (120)$$

die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} &= \langle \chi_{\mu\alpha} | \hat{K}^{(\alpha\alpha)} | \chi_{\nu\alpha} \rangle = \sum_j (\chi_{\mu\alpha} \phi_j | \phi_j \chi_{\nu\alpha}) \\ &= \sum_{j\rho\sigma} C_{j\rho\alpha}^* C_{j\sigma\alpha} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \\ &= \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\alpha\alpha} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \end{aligned} \quad (121a)$$

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} &= \langle \chi_{\mu\alpha} | \hat{K}^{(\alpha\beta)} | \chi_{\nu\beta} \rangle = \sum_j (\chi_{\mu\alpha} \phi_j | \phi_j \chi_{\nu\beta}) \\ &= \sum_{j\rho\sigma} C_{j\rho\beta}^* C_{j\sigma\alpha} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \\ &= \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\beta\alpha} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \end{aligned} \quad (121b)$$

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} &= \langle \chi_{\mu\beta} | \hat{K}^{(\beta\alpha)} | \chi_{\nu\alpha} \rangle = \sum_j (\chi_{\mu\beta} \phi_j | \phi_j \chi_{\nu\alpha}) \\ &= \sum_{j\rho\sigma} C_{j\rho\alpha}^* C_{j\sigma\beta} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \\ &= \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\alpha\beta} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \end{aligned} \quad (121c)$$

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} &= \langle \chi_{\mu\beta} | \hat{K}^{(\beta\beta)} | \chi_{\nu\beta} \rangle = \sum_j (\chi_{\mu\beta} \phi_j | \phi_j \chi_{\nu\beta}) \\ &= \sum_{j\rho\sigma} C_{j\rho\beta}^* C_{j\sigma\beta} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \\ &= \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\beta\beta} (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}) \end{aligned} \quad (121d)$$

Der Gesamtausdruck für die Austausch-Energie ist also:

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} (D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} D_{\rho\sigma}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} D_{\rho\sigma}^{(\beta\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} D_{\rho\sigma}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} D_{\rho\sigma}^{(\beta\beta)}) (\chi_{\mu} \chi_{\sigma} | \chi_{\rho} \chi_{\nu}). \quad (122)$$

Setzt man Gl. (58) ein, ergibt sich für die Austauschenergie der zu (57) analoge Ausdruck:

$$\begin{aligned}
E_X &= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(\frac{1}{2}(D_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(z)}) \frac{1}{2}(D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\rho\sigma}^{(z)}) + \frac{1}{2}(D_{\mu\nu}^{(x)} + iD_{\mu\nu}^{(y)}) \frac{1}{2}(D_{\rho\sigma}^{(x)} - iD_{\rho\sigma}^{(y)}) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2}(D_{\mu\nu}^{(x)} - iD_{\mu\nu}^{(y)}) \frac{1}{2}(D_{\rho\sigma}^{(x)} + iD_{\rho\sigma}^{(y)}) + \frac{1}{2}(D_{\mu\nu}^{(0)} - D_{\mu\nu}^{(z)}) \frac{1}{2}(D_{\rho\sigma}^{(0)} - D_{\rho\sigma}^{(z)}) \right) \\
&\quad (\chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\rho \chi_\nu) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{1}{4} \left(D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(z)} + D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(z)} \right. \\
&\quad \left. + D_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(x)} - iD_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(y)} + iD_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(y)} \right. \\
&\quad \left. + D_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(x)} + iD_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(y)} - iD_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(y)} \right. \\
&\quad \left. + D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} - D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(z)} - D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(z)} \right) \\
&\quad (\chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\rho \chi_\nu) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{1}{4} \left(2D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + 2D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(z)} + 2D_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(x)} + 2D_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(y)} \right) (\chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\rho \chi_\nu) \\
&= -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(z)} + D_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(y)} \right) (\chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\rho \chi_\nu) \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left[D_{\mu\nu}^{(0)} K_{\mu\nu}^{(0)} + D_{\mu\nu}^{(x)} K_{\mu\nu}^{(x)} + D_{\mu\nu}^{(y)} K_{\mu\nu}^{(y)} + D_{\mu\nu}^{(z)} K_{\mu\nu}^{(z)} \right]. \tag{69}
\end{aligned}$$

Der Austausch-Operator ist komplexwertig, es werden also, im Gegensatz zum Coulomb-Operator, die Real- und Imaginärteile aller vier Dichtematrizen benötigt. Mit Gl. (115a) erhält man

$$\begin{aligned}
E_X &= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left[\text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \text{Re}(K_{\mu\nu}^{(0)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \text{Im}(K_{\mu\nu}^{(0)}) \right. \\
&\quad \left. + \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \text{Re}(K_{\mu\nu}^{(x)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \text{Im}(K_{\mu\nu}^{(x)}) \right. \\
&\quad \left. + \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \text{Re}(K_{\mu\nu}^{(y)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \text{Im}(K_{\mu\nu}^{(y)}) \right. \\
&\quad \left. + \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \text{Re}(K_{\mu\nu}^{(z)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \text{Im}(K_{\mu\nu}^{(z)}) \right] \tag{123}
\end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
E_X &= -\frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(\text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \text{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \text{Im}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) \right. \\
&\quad \left. + \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \text{Re}(D_{\rho\sigma}^{(x)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \text{Im}(D_{\rho\sigma}^{(x)}) \right. \\
&\quad \left. + \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \text{Re}(D_{\rho\sigma}^{(y)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \text{Im}(D_{\rho\sigma}^{(y)}) \right. \\
&\quad \left. + \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \text{Re}(D_{\rho\sigma}^{(z)}) - \text{Im}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \text{Im}(D_{\rho\sigma}^{(z)}) \right) (\chi_\mu \chi_\sigma | \chi_\rho \chi_\nu). \tag{124}
\end{aligned}$$

Wie bei der Coulomb-Energie lassen sich auch bei der Berechnung der Austauschenergie die Symmetrierelationen der Zweielektronenintegrale (118) ausnutzen. Für den Beitrag von $\hat{K}^{(0)}$ ist

$$\begin{aligned}
& D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} (\mu\sigma|\rho\nu) + D_{\mu\rho}^{(0)} D_{\nu\sigma}^{(0)} (\mu\sigma|\nu\rho) + D_{\sigma\nu}^{(0)} D_{\rho\mu}^{(0)} (\sigma\mu|\rho\nu) + D_{\sigma\rho}^{(0)} D_{\nu\mu}^{(0)} (\sigma\mu|\nu\rho) \\
&= \left(D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\rho}^{(0)} D_{\nu\sigma}^{(0)} + D_{\sigma\nu}^{(0)} D_{\rho\mu}^{(0)} + D_{\sigma\rho}^{(0)} D_{\nu\mu}^{(0)} \right) (\mu\sigma|\rho\nu) \\
&= \left(D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\rho}^{(0)} D_{\nu\sigma}^{(0)} + (D_{\nu\sigma}^{(0)})^* (D_{\mu\rho}^{(0)})^* + (D_{\rho\sigma}^{(0)})^* (D_{\mu\nu}^{(0)})^* \right) (\mu\sigma|\rho\nu) \\
&= \left(D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} + D_{\mu\rho}^{(0)} D_{\nu\sigma}^{(0)} + (D_{\nu\sigma}^{(0)} D_{\mu\rho}^{(0)})^* + (D_{\rho\sigma}^{(0)} D_{\mu\nu}^{(0)})^* \right) (\mu\sigma|\rho\nu) \\
&= 2 \left(\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)}) + \operatorname{Re}(D_{\mu\rho}^{(0)} D_{\nu\sigma}^{(0)}) \right) (\mu\sigma|\rho\nu) \\
&= 2 \left(\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \operatorname{Im}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) \right. \\
&\quad \left. + \operatorname{Re}(D_{\mu\rho}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\nu\sigma}^{(0)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\rho}^{(0)}) \operatorname{Im}(D_{\nu\sigma}^{(0)}) \right) (\mu\sigma|\rho\nu). \tag{125a}
\end{aligned}$$

Entsprechend erhält man für $\hat{K}^{([xyz])}$

$$\begin{aligned}
& D_{\mu\nu}^{(x)} D_{\rho\sigma}^{(x)} (\mu\sigma|\rho\nu) + D_{\mu\rho}^{(x)} D_{\nu\sigma}^{(x)} (\mu\sigma|\nu\rho) + D_{\sigma\nu}^{(x)} D_{\rho\mu}^{(x)} (\sigma\mu|\rho\nu) + D_{\sigma\rho}^{(x)} D_{\nu\mu}^{(x)} (\sigma\mu|\nu\rho) \\
&= 2 \left(\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(x)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(x)}) \operatorname{Im}(D_{\rho\sigma}^{(x)}) \right. \\
&\quad \left. + \operatorname{Re}(D_{\mu\rho}^{(x)}) \operatorname{Re}(D_{\nu\sigma}^{(x)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\rho}^{(x)}) \operatorname{Im}(D_{\nu\sigma}^{(x)}) \right) (\mu\sigma|\rho\nu), \tag{125b}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{\mu\nu}^{(y)} D_{\rho\sigma}^{(y)} (\mu\sigma|\rho\nu) + D_{\mu\rho}^{(y)} D_{\nu\sigma}^{(y)} (\mu\sigma|\nu\rho) + D_{\sigma\nu}^{(y)} D_{\rho\mu}^{(y)} (\sigma\mu|\rho\nu) + D_{\sigma\rho}^{(y)} D_{\nu\mu}^{(y)} (\sigma\mu|\nu\rho) \\
&= 2 \left(\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(y)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(y)}) \operatorname{Im}(D_{\rho\sigma}^{(y)}) \right. \\
&\quad \left. + \operatorname{Re}(D_{\mu\rho}^{(y)}) \operatorname{Re}(D_{\nu\sigma}^{(y)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\rho}^{(y)}) \operatorname{Im}(D_{\nu\sigma}^{(y)}) \right) (\mu\sigma|\rho\nu), \tag{125c}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& D_{\mu\nu}^{(z)} D_{\rho\sigma}^{(z)} (\mu\sigma|\rho\nu) + D_{\mu\rho}^{(z)} D_{\nu\sigma}^{(z)} (\mu\sigma|\nu\rho) + D_{\sigma\nu}^{(z)} D_{\rho\mu}^{(z)} (\sigma\mu|\rho\nu) + D_{\sigma\rho}^{(z)} D_{\nu\mu}^{(z)} (\sigma\mu|\nu\rho) \\
&= 2 \left(\operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(z)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(z)}) \operatorname{Im}(D_{\rho\sigma}^{(z)}) \right. \\
&\quad \left. + \operatorname{Re}(D_{\mu\rho}^{(z)}) \operatorname{Re}(D_{\nu\sigma}^{(z)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\rho}^{(z)}) \operatorname{Im}(D_{\nu\sigma}^{(z)}) \right) (\mu\sigma|\rho\nu). \tag{125d}
\end{aligned}$$

Der Beitrag der vier äquivalenten Integrale zur Zweielektronenenergie des Systems ist dann

$$\begin{aligned}
& \left(2 \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\sigma}^{(0)}) - \frac{1}{2} \sum_w^{0xyz} \left[\operatorname{Re}(D_{\mu\sigma}^{(w)}) \operatorname{Re}(D_{\rho\nu}^{(w)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\sigma}^{(w)}) \operatorname{Im}(D_{\rho\nu}^{(w)}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \operatorname{Re}(D_{\mu\rho}^{(w)}) \operatorname{Re}(D_{\sigma\nu}^{(w)}) - \operatorname{Im}(D_{\mu\rho}^{(w)}) \operatorname{Im}(D_{\sigma\nu}^{(w)}) \right] \right) (\mu\nu|\rho\sigma). \tag{126}
\end{aligned}$$

Da die hier verwendeten Symmetrieeigenschaften in vielen quantenchemischen Programmen bereits ausgenutzt werden, brauchen den entsprechenden Routinen nur die „passenden“ Elemente der Zweiteilchendichtematrix angeboten zu werden.

4 Matricelemente des gradientenkorrigierten Austausch–Korrelationspotentials

Wie in Kapitel III beschrieben, werden die Matricelemente des Austausch–Korrelationspotentials durch eine Orbitalrotation

$$\begin{aligned}\phi_i &\mapsto \phi_i \cos \lambda + \phi_a \sin \lambda = \phi_i + \lambda \phi_a + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ \phi_a &\mapsto -\phi_i \sin \lambda + \phi_a \cos \lambda = \phi_a - \lambda \phi_i + \mathcal{O}(\lambda^2)\end{aligned}\quad (75)$$

definiert. Die Vorgehensweise bei gradientenkorrigierten Potentialen ist prinzipiell dieselbe wie bei LDA–Potentialen. Jedoch hängen gradientenkorrigierte Funktionale neben der Dichte auch noch von deren Gradienten $\vec{\nabla}\rho$ ab:

$$F_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) \quad (127)$$

mit

$$\gamma_{\alpha\alpha}(\vec{r}) = (\vec{\nabla}\rho_\alpha(\vec{r}))^2 \quad \gamma_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \vec{\nabla}\rho_\alpha(\vec{r})\vec{\nabla}\rho_\beta(\vec{r}) \quad \gamma_{\beta\beta}(\vec{r}) = (\vec{\nabla}\rho_\beta(\vec{r}))^2. \quad (128)$$

Die Austausch–Korrelations–Energie ist dann

$$E_{XC} = \int F_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \gamma_{\alpha\alpha}(\vec{r}), \gamma_{\alpha\beta}(\vec{r}), \gamma_{\beta\beta}(\vec{r})) \, d\vec{r}. \quad (129)$$

Die Matricelemente des Austausch–Korrelationspotentials werden analog zum LDA–Fall definiert:

$$\begin{aligned}E_{XC} \mapsto E_{XC} + \lambda \int \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\beta} \right) \rho' + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\alpha} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\beta} \right) s' \\ + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \gamma'_{\alpha\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \gamma'_{\alpha\beta} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \gamma'_{\beta\beta} \, d\vec{r}. \quad (130)\end{aligned}$$

Die Beiträge der ersten beiden Terme im Integranden sind aus der Lokale–Dichte–Näherung bereits bekannt. Die von den γ abhängigen Terme gestalten sich etwas komplizierter. Drückt man ρ_α und ρ_β in der Elektronendichte ρ und der Spindichte s aus (Gl. (72)) wird Gl. (128) zu

$$\gamma_{\alpha\alpha} = \frac{1}{4}(\vec{\nabla}\rho\vec{\nabla}\rho + 2\vec{\nabla}\rho\vec{\nabla}s + \vec{\nabla}s\vec{\nabla}s) \quad (131a)$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{4}(\vec{\nabla}\rho\vec{\nabla}\rho - \vec{\nabla}s\vec{\nabla}s) \quad (131b)$$

$$\gamma_{\beta\beta} = \frac{1}{4}(\vec{\nabla}\rho\vec{\nabla}\rho - 2\vec{\nabla}\rho\vec{\nabla}s + \vec{\nabla}s\vec{\nabla}s). \quad (131c)$$

Für die gradientenabhängigen Terme des Integrals ergibt sich durch Einsetzen in Gl. (130)

$$\begin{aligned}
& \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \gamma'_{\alpha\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \gamma'_{\alpha\beta} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \gamma'_{\beta\beta} \\
&= \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \frac{1}{4} (\vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} \rho + 2 \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} s + \vec{\nabla} s \vec{\nabla} s)' \\
&+ \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \frac{1}{4} (\vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} \rho - \vec{\nabla} s \vec{\nabla} s)' \\
&+ \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \frac{1}{4} (\vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} \rho - 2 \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} s + \vec{\nabla} s \vec{\nabla} s)' \\
&= \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} \rho' + \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} s' + \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} s \vec{\nabla} \rho' + \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \vec{\nabla} s \vec{\nabla} s' \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} \rho' - \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \vec{\nabla} s \vec{\nabla} s' \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} \rho' - \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \vec{\nabla} \rho \vec{\nabla} s' - \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \vec{\nabla} s \vec{\nabla} \rho' + \frac{1}{2} \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \vec{\nabla} s \vec{\nabla} s' \\
&= \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} s \right) \vec{\nabla} \rho' \\
&+ \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} s \right) \vec{\nabla} s' \\
&= \vec{g}_\rho \vec{\nabla} \rho' + \vec{g}_s \vec{\nabla} s'
\end{aligned} \tag{132}$$

mit den Koeffizienten

$$\vec{g}_\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} s \quad \text{und} \tag{133a}$$

$$\vec{g}_s = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} s. \tag{133b}$$

$\vec{\nabla} s'$ ist

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} s' &= \vec{\nabla} \left(\frac{1}{s} \vec{s} s' \right) \\
&= \vec{\nabla} \left(\frac{1}{s} (m_x m'_x + m_y m'_y + m_z m'_z) \right) \\
&= \vec{\nabla} \left(\frac{1}{s} m_x m'_x \right) + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{s} m_y m'_y \right) + \vec{\nabla} \left(\frac{1}{s} m_z m'_z \right) \\
&= \sum_w^{xyz} \left[\vec{\nabla} \frac{1}{s} m_w m'_w + \frac{1}{s} \vec{\nabla} m_w m'_w + \frac{1}{s} m_w \vec{\nabla} m'_w \right] \\
&= \sum_w^{xyz} \left[-\frac{\vec{\nabla} s}{s^2} m_w m'_w + \frac{1}{s} \vec{\nabla} m_w m'_w + \frac{1}{s} m_w \vec{\nabla} m'_w \right] \\
&= \sum_w^{xyz} \left[\left(\frac{1}{s} \vec{\nabla} m_w - \frac{\vec{\nabla} s}{s^2} m_w \right) m'_w + \frac{1}{s} m_w \vec{\nabla} m'_w \right].
\end{aligned} \tag{134}$$

In Gl. (132) eingesetzt:

$$\vec{g}_\rho \vec{\nabla} \rho' + \vec{g}_s \vec{\nabla} s' = \vec{g}_\rho \vec{\nabla} \rho' + \vec{g}_s \sum_w^{xyz} \left[\left(\frac{1}{s} \vec{\nabla} m_w - \frac{\vec{\nabla} s}{s^2} m_w \right) m'_w + \frac{1}{s} m_w \vec{\nabla} m'_w \right]. \tag{135}$$

Kombiniert man die von ρ und $m_{[xyz]}$ abhängenden Terme mit den entsprechenden Termen aus dem LDA-Fall Gl. (83) kommt man zu den Ausdrücken für das gesamte gradientenkorrigierte Austauschkorrelationspotential $V_{XC} = V_{XC}^{(0)} + \sigma_x V_{XC}^{(x)} + \sigma_y V_{XC}^{(y)} + \sigma_z V_{XC}^{(z)}$:

$$\langle \chi_\mu | V_{XC}^{(0)} | \chi_\nu \rangle = \int \left\{ V_{LDA}^{(0)} \chi_\mu \chi_\nu + \vec{g}_\rho \vec{\nabla} (\chi_\mu \chi_\nu) \right\} d\vec{r} \quad (136a)$$

$$\langle \chi_\mu | V_{XC}^{(x)} | \chi_\nu \rangle = \int \left\{ \left[V_{LDA}^{(x)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla} m_x}{s} - \frac{m_x \vec{\nabla} s}{s^2} \right) \right] \chi_\mu \chi_\nu + \frac{m_x}{s} \vec{g}_s \vec{\nabla} (\chi_\mu \chi_\nu) \right\} d\vec{r} \quad (136b)$$

$$\langle \chi_\mu | V_{XC}^{(y)} | \chi_\nu \rangle = \int \left\{ \left[V_{LDA}^{(y)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla} m_y}{s} - \frac{m_y \vec{\nabla} s}{s^2} \right) \right] \chi_\mu \chi_\nu + \frac{m_y}{s} \vec{g}_s \vec{\nabla} (\chi_\mu \chi_\nu) \right\} d\vec{r} \quad (136c)$$

$$\langle \chi_\mu | V_{XC}^{(z)} | \chi_\nu \rangle = \int \left\{ \left[V_{LDA}^{(z)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla} m_z}{s} - \frac{m_z \vec{\nabla} s}{s^2} \right) \right] \chi_\mu \chi_\nu + \frac{m_z}{s} \vec{g}_s \vec{\nabla} (\chi_\mu \chi_\nu) \right\} d\vec{r}. \quad (136d)$$

5 Geschlossenschalige Systeme

Der Zusammenhang zwischen den Spinororbitalen eines Kramers-Paars ϕ_i/ϕ_j ist

$$\phi_i = \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix} \quad \phi_j = i\sigma_y \phi_i^* = \begin{pmatrix} \phi_{i\beta}^* \\ -\phi_{i\alpha}^* \end{pmatrix}. \quad (84)$$

Daraus folgt für die Orbitalkoeffizienten

$$\begin{aligned} C_{j\mu\alpha} &= C_{\mu i\beta}^* & C_{j\mu\beta} &= -C_{\mu i\alpha}^* \\ C_{\mu i\alpha} &= -C_{j\mu\beta}^* & C_{\mu i\beta} &= C_{j\mu\alpha}^*. \end{aligned} \quad (137)$$

Die Beiträge der Kramers-Paare zu den Dichtematrizen sind dann

$$D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} = \sum_i C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\alpha} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\alpha} + C_{\mu i\beta} C_{\nu i\beta}^*] \quad (138a)$$

$$D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} = \sum_i C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\beta} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\beta} + C_{\mu i\alpha} C_{\nu i\alpha}^*] \quad (138b)$$

$$D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} = \sum_i C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\beta} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\beta} - C_{\mu i\beta} C_{\nu i\alpha}^*] \quad (138c)$$

$$D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} = \sum_i C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\alpha} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\alpha} - C_{\mu i\alpha} C_{\nu i\beta}^*]. \quad (138d)$$

Mit Gleichung (58) ergibt sich für $D^{([0xyz])}$:

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu}^{(0)} &= D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\alpha} + C_{\mu i\beta} C_{\nu i\beta}^* + C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\beta} + C_{\mu i\alpha} C_{\nu i\alpha}^*] \\ &= \sum_i^{N/2} [2 \operatorname{Re}(C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\alpha}) + 2 \operatorname{Re}(C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\beta})] = \sum_i^N \operatorname{Re}(C_{\mu i\alpha}^* C_{\nu i\alpha} + C_{\mu i\beta}^* C_{\nu i\beta}) \\ &= \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}), \end{aligned} \quad (139a)$$

$$\begin{aligned}
D_{\mu\nu}^{(x)} &= D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} + D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta} - C_{\mu i \beta} C_{\nu i \alpha}^* + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha} - C_{\mu i \alpha} C_{\nu i \beta}^*] \\
&= \sum_i^{N/2} [2i \operatorname{Im}(C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta}) + 2i \operatorname{Im}(C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha})] = \sum_i^N i \operatorname{Im}(C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta} + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha}) \\
&= i \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(x)}),
\end{aligned} \tag{139b}$$

$$\begin{aligned}
D_{\mu\nu}^{(y)} &= iD_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} - iD_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} = \sum_i^{N/2} [iC_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha} - iC_{\mu i \alpha} C_{\nu i \beta}^* - iC_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta} + iC_{\mu i \beta} C_{\nu i \alpha}^*] \\
&= \sum_i^{N/2} [2i \operatorname{Im}(iC_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha}) - 2i \operatorname{Im}(iC_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta})] = \sum_i^N i \operatorname{Im}(iC_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \alpha} - iC_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \beta}) \\
&= i \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(y)}),
\end{aligned} \tag{139c}$$

$$\begin{aligned}
D_{\mu\nu}^{(z)} &= D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} - D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} = \sum_i^{N/2} [C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} + C_{\mu i \beta} C_{\nu i \beta}^* - C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta} - C_{\mu i \alpha} C_{\nu i \alpha}^*] \\
&= \sum_i^{N/2} [2i \operatorname{Im}(C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha}) - 2i \operatorname{Im}(C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta})] = \sum_i^N i \operatorname{Im}(C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} - C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta}) \\
&= i \operatorname{Im}(D_{\mu\nu}^{(z)}).
\end{aligned} \tag{139d}$$

Wie in Kapitel III erwähnt, ist also die Gesamtdichtematrix $\mathbb{D}^{(0)}$ reell und die Spindichtematrizen $\mathbb{D}^{([xyz])}$ sind imaginär.

Die sich daraus ergebenden Vereinfachungen im Hartree–Fock– und im LDA–Fall wurden bereits in Kapitel III angesprochen. Die gradientenkorrigierten Austausch–Korrelationspotentiale vereinfachen sich durch den Wegfall der Spinmagnetisierung ähnlich wie die LDA-Potentiale:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_\mu | V_{XC}^{(0)} | \chi_\nu \rangle &= \frac{1}{2} \int \left[\left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho_\beta} \right) \chi_\mu \chi_\nu \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla}_\rho \vec{\nabla}(\chi_\mu \chi_\nu) \right] d\vec{r} \\
\langle \chi_\mu | V_{XC}^{([xyz])} | \chi_\nu \rangle &= 0.
\end{aligned} \tag{140}$$

B Details zu Kapitel IV

1 Die Geometrieableitung des Hartree–Fock–Energieausdrucks

Die Ableitung der Hartree–Fock–Energie ist

$$\begin{aligned} E' &= E'_{1e} + E'_{\text{Coul}} + E'_{\text{Exch}} \\ &= \sum_i \left[\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle' + \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle' - \frac{1}{2} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle' \right]. \end{aligned} \quad (88)$$

Die Ableitungen der Einzelbeiträge lassen sich auf die Ableitungen der Matrixelemente der Operatoren zurückführen, für die Zweielektronenenergie sogar auf die Ableitungen der Zweielektronenintegrale $(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)'$. Die Ableitung der Dichtematrix, bzw. der Orbitalkoeffizienten, geht in den Renormierungsterm ein, der nur die Ableitung der Überlappmatrix sowie die Dichtematrix und die Orbitalenergien enthält.

Für die Ableitung der Eielektronenenergie erhält man unter Verwendung der Ableitung der Orbitale Gl. (91)

$$\begin{aligned} E'_{1e} &= \sum_i \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle' \\ &= \sum_i \left[\langle (\phi_i)' | \hat{h} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h}' | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i' \rangle \right] \\ &= \sum_i \left[\langle \phi_i | \hat{h}' | \phi_i \rangle + \sum_p \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_p \rangle \right] \right] \\ &\quad + \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} \left[D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi'_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle + D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi'_\nu \rangle \right] \\ &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} \left[D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi'_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle + D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi'_\nu \rangle + D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | (\hat{h}^{(w)})' | \chi_\nu \rangle \right] \\ &\quad + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_p \rangle \right] \\ &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_p \rangle \right]. \end{aligned} \quad (94)$$

Entsprechend ergeben sich auch die Ableitungen der Coulomb- und Austauschenergie:

$$\begin{aligned}
E'_{\text{Coul}} &= \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_i \rangle' \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} (\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j)' \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} [((\phi_i)' \phi_i | \phi_j \phi_j) + (\phi_i \phi_i' | \phi_j \phi_j) + (\phi_i \phi_i | (\phi_j)' \phi_j) + (\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j')] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{pij} [U_{pi}^* (\phi_p \phi_i | \phi_j \phi_j) + U_{pi} (\phi_i \phi_p | \phi_j \phi_j) + U_{pj}^* (\phi_i \phi_i | \phi_p \phi_j) + U_{pj} (\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_p)] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' + \sum_{pij} [U_{pi}^* (\phi_p \phi_i | \phi_j \phi_j) + U_{pi} (\phi_i \phi_p | \phi_j \phi_j)] \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{J} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_p \rangle \right], \tag{95}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E'_{\text{Exch}} &= -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_i \rangle' \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{ij} (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)' \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{ij} [((\phi_i)' \phi_j | \phi_j \phi_i) + (\phi_i \phi_j' | \phi_j \phi_i) + (\phi_i \phi_j | (\phi_j)' \phi_i) + (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i')] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_{w}^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{pij} [U_{pi}^* (\phi_p \phi_j | \phi_j \phi_i) + U_{pj} (\phi_i \phi_p | \phi_j \phi_i) + U_{pj}^* (\phi_i \phi_j | \phi_p \phi_i) + U_{pi} (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_p)] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_{w}^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' - \sum_{pij} [U_{pi}^* (\phi_p \phi_j | \phi_j \phi_i) + U_{pi} (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_p)] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_{w}^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' - \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{K} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_p \rangle \right]. \tag{96}
\end{aligned}$$

Zusammen erhält man durch Einsetzen in Gl. (88) die Geometrieableitung der Energie ausgedrückt in den Ableitungen der Matrixelemente des Eielektronenoperators, den Ableitungen der Zweielektronenintegralen der Basisfunktionen und einer „energiegewichteten Dichtematrix“ $\tilde{\mathbb{D}}^{(0)}$

mit $\tilde{D}_{\mu\nu}^{(0)} = \sum_i [C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta}] \varepsilon_i$:

$$\begin{aligned}
E' &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{h} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_p \rangle \right] + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{J} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_p \rangle \right] \\
&\quad - \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{K} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_p \rangle \right] \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \left(\langle \phi_p | \hat{h} | \phi_i \rangle + \langle \phi_p | \hat{J} | \phi_i \rangle - \langle \phi_p | \hat{K} | \phi_i \rangle \right) + U_{pi} \left(\langle \phi_i | \hat{h} | \phi_p \rangle + \langle \phi_i | \hat{J} | \phi_p \rangle - \langle \phi_i | \hat{K} | \phi_p \rangle \right) \right] \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_{pi} \left[U_{pi}^* \langle \phi_p | \hat{F} | \phi_i \rangle + U_{pi} \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_p \rangle \right].
\end{aligned}$$

Mit Gl. (90) folgt dann

$$\begin{aligned}
E' &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_i \left[U_{ii}^* \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle + U_{ii} \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle \right] \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad + \sum_i (U_{ii}^* + U_{ii}) \varepsilon_i
\end{aligned}$$

und mit Gl. (93)

$$\begin{aligned}
E' &= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad - \sum_i \sum_{\mu\nu} (C_{\mu i \alpha}^* C_{\nu i \alpha} + C_{\mu i \beta}^* C_{\nu i \beta}) \varepsilon_i S'_{\mu\nu} \\
&= \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(D_{\mu\nu}^0 D_{\rho\sigma}^0 - \sum_w^{0xyz} D_{\mu\sigma}^{(w)} D_{\rho\nu}^{(w)} \right) (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\
&\quad - \sum_{\mu\nu} \tilde{D}_{\mu\nu}^{(0)} S'_{\mu\nu}.
\end{aligned} \tag{97}$$

2 Die Geometrieableitung der Matrixelemente des ZORA(MP)–Einelektronenoperators

Zur Berechnung des Hartree–Fock–Energiegradienten wird noch die im ersten Term in Gl. (97) auftretende Ableitung des Einelektronenoperators benötigt. Der in dieser Arbeit verwendete ZORA(MP)–Einelektronenoperator, Gl. (24), lässt sich in einen skalarrelativistischen und einen Spin–Bahn–Anteil zerlegen (Gl. (61)). Der skalarrelativistische Teil

$$\hat{h}^{(0)} = V + \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \hat{p}\frac{\tilde{V}}{4c^2 - 2\tilde{V}}\hat{p} \quad (62)$$

läßt sich weiter aufteilen:

$$\hat{h}^{(0)} = \hat{h}^{\text{NR}} + \hat{h}^{\text{SRK}}$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{h}^{\text{NR}} &= V + \frac{1}{2}\hat{p}^2 && \text{(nichtrelativistischer Einelektronenoperator)} \\ \hat{h}^{\text{SRK}} &= \hat{p}\frac{\tilde{V}}{4c^2 - 2\tilde{V}}\hat{p} && \text{(skalarrelativistische Korrektur)} \\ &= \hat{p}\omega\hat{p}. \end{aligned}$$

Die Ableitung des nichtrelativistischen Anteils ist wohlbekannt und wird hier nicht weiter behandelt. Die Ableitung der Matrixelemente des skalarrelativistischen Korrekturterms ist

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{\text{SRK}} | \chi_\nu \rangle' &= \langle \chi_\mu | \hat{p}\omega\hat{p} | \chi_\nu \rangle' \\ &= \langle \vec{\nabla}\chi_\mu | \omega | \vec{\nabla}\chi_\nu \rangle' \\ &= \langle \vec{\nabla}\chi'_\mu | \omega | \vec{\nabla}\chi_\nu \rangle + \langle \vec{\nabla}\chi_\mu | \omega' | \vec{\nabla}\chi_\nu \rangle + \langle \vec{\nabla}\chi_\mu | \omega | \vec{\nabla}\chi'_\nu \rangle \end{aligned} \quad (141)$$

mit

$$\begin{aligned} \omega' &= \left(\frac{\tilde{V}}{4c^2 - 2\tilde{V}} \right)' \\ &= \frac{c^2}{(2c^2 - \tilde{V})^2} \tilde{V}' \end{aligned} \quad (142)$$

$$\tilde{V}' = V'_N + \tilde{V}'_C + \tilde{V}'_{XC}. \quad (143)$$

Für den Spin–Bahn–Operator

$$\begin{aligned} \hat{h}^{\text{SO}} &= i\vec{\sigma} \left(\hat{p} \times \frac{c^2}{2c^2 - \tilde{V}} \hat{p} \right) \\ &= i\vec{\sigma}(\hat{p} \times \omega_2 \hat{p}) \\ &= \sigma_x \hat{h}^{(x)} + \sigma_y \hat{h}^{(y)} + \sigma_z \hat{h}^{(z)} \end{aligned}$$

ergeben sich die $\hat{h}^{(xyz)}$ aus den x -, y - und z -Komponenten des Kreuzprodukts $\hat{\mathbf{p}} \times \omega_2 \hat{\mathbf{p}}$. Die Geometrieableitung der Matrixelemente des $\hat{h}^{(x)}$ -Operators ist dann

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(x)} | \chi_\nu \rangle' &= i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial y} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial z} \right\rangle' - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial z} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial y} \right\rangle' \\ &= i \left\langle \frac{\partial \chi'_\mu}{\partial y} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial z} \right\rangle + i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial y} \middle| \omega'_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial z} \right\rangle + i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial y} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi'_\nu}{\partial z} \right\rangle \\ &\quad - i \left\langle \frac{\partial \chi'_\mu}{\partial z} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial y} \right\rangle - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial z} \middle| \omega'_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial y} \right\rangle - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial z} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi'_\nu}{\partial y} \right\rangle \end{aligned} \quad (144)$$

mit

$$\omega'_2 = \omega' = \frac{c^2}{(2c^2 - \tilde{V})^2} \tilde{V}'.$$

Analog erhält man die Beiträge von $\hat{h}^{(y)}$ und $\hat{h}^{(z)}$:

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(y)} | \chi_\nu \rangle' &= i \left\langle \frac{\partial \chi'_\mu}{\partial z} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial x} \right\rangle + i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial z} \middle| \omega'_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial x} \right\rangle + i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial z} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi'_\nu}{\partial x} \right\rangle \\ &\quad - i \left\langle \frac{\partial \chi'_\mu}{\partial x} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial z} \right\rangle - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial x} \middle| \omega'_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial z} \right\rangle - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial x} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi'_\nu}{\partial z} \right\rangle, \end{aligned} \quad (145)$$

$$\begin{aligned} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(z)} | \chi_\nu \rangle' &= i \left\langle \frac{\partial \chi'_\mu}{\partial x} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial y} \right\rangle + i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial x} \middle| \omega'_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial y} \right\rangle + i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial x} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi'_\nu}{\partial y} \right\rangle \\ &\quad - i \left\langle \frac{\partial \chi'_\mu}{\partial y} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial x} \right\rangle - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial y} \middle| \omega'_2 \middle| \frac{\partial \chi_\nu}{\partial x} \right\rangle - i \left\langle \frac{\partial \chi_\mu}{\partial y} \middle| \omega_2 \middle| \frac{\partial \chi'_\nu}{\partial x} \right\rangle. \end{aligned} \quad (146)$$

3 Der Geometriegradient der gradientenkorrigierten Austausch–Korrelationspotentiale (GGA)

Gradientenkorrigierte Funktionale hängen auch von dem Gradienten der Dichte ab. Die Ableitung der XC-Energie im gradientenkorrigierten Fall ist analog zu Gl. (78)

$$E'_{XC} = \int \frac{\delta F_{XC}}{\delta \rho} \rho' + \frac{\delta F_{XC}}{\delta s} s' + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \gamma'_{\alpha\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \gamma'_{\alpha\beta} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \gamma'_{\beta\beta} d\vec{r}. \quad (147)$$

Die ersten beiden Terme entsprechen dem Gradienten eines LDA-Funktional und wurden in Kapitel IV bereits behandelt. Die hinteren drei Terme wurden bereits in den Gl. (132) umgeformt.

Mit

$$\vec{g}_\rho = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} s \quad (133a)$$

$$\vec{g}_s = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \right) \vec{\nabla} s \quad (133b)$$

ist

$$\begin{aligned} &\frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\alpha}} \gamma'_{\alpha\alpha} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\alpha\beta}} \gamma'_{\alpha\beta} + \frac{\delta F_{XC}}{\delta \gamma_{\beta\beta}} \gamma'_{\beta\beta} \\ &= \vec{g}_\rho \vec{\nabla} \rho' + \vec{g}_s \sum_w^{xyz} \left[\left(\frac{1}{s} \vec{\nabla} m_w - \frac{\vec{\nabla} s}{s^2} m_w \right) m'_w + \frac{1}{s} m_w \vec{\nabla} m'_w \right]. \end{aligned} \quad (135)$$

Die Ableitung des Dichtegradienten $\vec{\nabla}\rho'$ ist (mit Gl. (91))

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}\rho' &= \vec{\nabla}((\phi_i^*)'\phi_i + \phi_i^*\phi_i') \\
&= \vec{\nabla}\left(\sum_{pi} [U_{pi}^*\phi_p^*\phi_i + U_{pi}\phi_i^*\phi_p] + 2\sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)})\chi'_\mu\chi_\nu\right) \\
&= \vec{\nabla}\sum_{pi} [U_{pi}^*\phi_p^*\phi_i + U_{pi}\phi_i^*\phi_p] + 2\vec{\nabla}\sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)})\chi'_\mu\chi_\nu \\
&= \vec{\nabla}\sum_{pi} [U_{pi}^*\phi_p^*\phi_i + U_{pi}\phi_i^*\phi_p] + \vec{\nabla}\bar{\rho}
\end{aligned} \tag{148}$$

und die der Spindichtegradienten $\vec{\nabla}m'_w$ entsprechend

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}m'_w &= \vec{\nabla}\left(\sum_i [(\phi_i^*)'\sigma_w\phi_i + \phi_i^*\sigma_w\phi_i']\right) \\
&= \vec{\nabla}\sum_{pi} [U_{pi}^*\phi_p^*\sigma_w\phi_i + U_{pi}\phi_i^*\sigma_w\phi_p] + 2\vec{\nabla}\sum_{\mu\nu} \text{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)})\chi'_\mu\chi_\nu \\
&= \vec{\nabla}\sum_{pi} [U_{pi}^*\phi_p^*\sigma_w\phi_i + U_{pi}\phi_i^*\sigma_w\phi_p] + \vec{\nabla}\bar{m}_w.
\end{aligned} \tag{149}$$

Setzt man die Summen über p und i analog zum LDA-Fall, gemeinsam mit den entsprechenden Termen aus Gl. (100) und Gl. (102) in Gl. (147) ein, gelangt man zu

$$\begin{aligned}
&\sum_p \left[U_{pi}^* \int \left\{ V_{LDA}^{(0)} + \vec{g}_\rho \vec{\nabla}(\phi_p^*\phi_i) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_w^{xyz} \left[V_{LDA}^{(w)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla}m_w}{s} - \frac{m_x \vec{\nabla}s}{s^2} \right) \phi_p^*\phi_i + \frac{m_x}{s} \vec{g}_s \vec{\nabla}(\phi_p^*\phi_i) \right] \right\} d\vec{r} \right] \\
&+ \sum_p \left[U_{pi} \int \left\{ V_{LDA}^{(0)} + \vec{g}_\rho \vec{\nabla}(\phi_i^*\phi_p) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_w^{xyz} \left[V_{LDA}^{(w)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla}m_w}{s} - \frac{m_x \vec{\nabla}s}{s^2} \right) \phi_p^*\phi_i + \frac{m_x}{s} \vec{g}_s \vec{\nabla}(\phi_i^*\phi_p) \right] \right\} d\vec{r} \right] \\
&= \sum_p U_{pi}^* \langle \phi_p | V_{XC} | \phi_i \rangle + \sum_p U_{pi} \langle \phi_i | V_{XC} | \phi_p \rangle. \tag{150}
\end{aligned}$$

Der Renormierungsterm $\sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(0)} S'_{\mu\nu}$ ergibt sich dann, wie schon im LDA-Fall, analog zu Gl. (97).

Die Änderung der Austausch-Korrelations-Energie bei festgehaltener Dichtematrix, \bar{E}_{XC} , erhalten wir mit Gl. (134), \bar{p} , \bar{s} , $\vec{\nabla}\bar{\rho}$ und $\vec{\nabla}\bar{m}_w$ aus Gl. (135) und den entsprechenden LDA-

Termen aus Gl. (106):

$$\begin{aligned} \bar{E}_{XC} = 2 \sum_{\mu\nu} \int \left\{ \left(V_{LDA}^{(0)} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_\nu + \vec{g}_\rho \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \vec{\nabla} \chi_\nu \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_w^{xyz} \left[V_{LDA}^{(w)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla} m_x}{s} - \frac{m_x \vec{\nabla} s}{s^2} \right) \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \chi_\nu \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \vec{g}_s \frac{m_w}{s} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \vec{\nabla} \chi_\nu \right] \right) \chi'_\mu \right. \\ \left. + \left(\vec{g}_\rho \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_\nu + \vec{g}_s \sum_w^{xyz} \frac{m_w}{s} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \right) \vec{\nabla} \chi'_\mu \right\} d\vec{r}. \quad (151) \end{aligned}$$

Für den gesamten Geometriegradienten im GGA-Fall ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} E' = \sum_{\mu\nu} \sum_w^{0xyz} D_{\mu\nu}^{(w)} \langle \chi_\mu | \hat{h}^{(w)} | \chi_\nu \rangle' + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^{(0)} D_{\rho\sigma}^{(0)} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma)' \\ + 2 \sum_{\mu\nu} \int \left\{ \left(V_{LDA}^{(0)} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_\nu + \vec{g}_\rho \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \vec{\nabla} \chi_\nu \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_w^{xyz} \left[V_{LDA}^{(w)} + \vec{g}_s \left(\frac{\vec{\nabla} m_x}{s} - \frac{m_x \vec{\nabla} s}{s^2} \right) \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \chi_\nu \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \vec{g}_s \frac{m_w}{s} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \vec{\nabla} \chi_\nu \right] \right) \chi'_\mu \right. \\ \left. + \left(\vec{g}_\rho \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(0)}) \chi_\nu + \vec{g}_s \sum_w^{xyz} \frac{m_w}{s} \operatorname{Re}(D_{\mu\nu}^{(w)}) \right) \vec{\nabla} \chi'_\mu \right\} d\vec{r} - \sum_{\mu\nu} \tilde{D}_{\mu\nu}^{(0)} S'_{\mu\nu}. \quad (152) \end{aligned}$$

4 Numerische Integration: Berücksichtigung der Ableitungen der Gitterpunkte

Die numerische Integration einer Funktion $F(\vec{r})$ auf einem Gitter mit den Gitterpunkten \vec{r}_j und den dazugehörigen Integrationsgewichten w_j ist

$$\int F(\vec{r}) d\vec{r} \approx I = \sum_j w_j F(\vec{r}_j). \quad (153)$$

Die Gitterpunkte sind an den Atomkernen A „befestigt“, also

$$I = \sum_A \sum_{j \in A} w_j F(\vec{r}_j) = \sum_A I_A. \quad (154)$$

Die Ableitung des Integrals I nach einer Änderung einer Koordinate x_B des Atoms B ist unter Anwendung der Ketten- und Produktregel

$$\begin{aligned}\frac{\partial I}{\partial x_B} &= \sum_j \frac{\partial w_j}{\partial x_B} F + \sum_j w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_B} + \sum_j w_j (\vec{\nabla} F(\vec{r}_j)) \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial x_B} \\ &= \sum_A \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_B} F + \sum_A \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_B} + \sum_A \sum_{j \in A} w_j (\vec{\nabla} F(\vec{r}_j)) \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial x_B}.\end{aligned}\quad (155)$$

Der erste Term beschreibt die Änderung der Integrationsgewichte bei einer Änderung der Koordinate x_B . Der zweite Term ist der in den vorangegangenen Abschnitten hergeleitete Geometriegradient. Der letzte Term stellt die Änderung des Integrals bei einer Verrückung des zu Atom A gehörenden Teilgitters dar. Die daraus resultierenden, komplizierten Ausdrücke lassen sich durch Ausnutzung der Translationsinvarianz umgehen, wie im folgenden gezeigt wird.

Die Summe der Ableitungen nach allen Kernkoordinaten muß Null sein, da eine Verrückung des gesamten Moleküls keine Energieänderung mit sich bringen darf. Dies gilt natürlich auch für die Teilgitter der Atome und sogar jeden einzelnen Gitterpunkt.

$$\begin{aligned}0 &= \sum_C \frac{\partial I_A}{\partial x_C} \\ &= \sum_C \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_C} + \sum_C \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_C} + \sum_C \sum_{j \in A} w_j (\vec{\nabla} F(\vec{r}_j)) \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial x_C} \\ &= \sum_C \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_C} + \sum_C \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_C} + \sum_{j \in A} w_j (\vec{\nabla} F(\vec{r}_j)) \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial x_A}, \quad \text{da} \quad \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial x_A} = 0 \quad \text{für} \quad j \notin A\end{aligned}\quad (156)$$

Der letzte Term in Gl. (155) läßt sich also durch die anderen beiden Terme ausdrücken.

$$\sum_{j \in A} w_j (\vec{\nabla} F(\vec{r}_j)) \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial x_A} = - \sum_C \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_C} F(\vec{r}_j) - \sum_C \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_C} \quad (157)$$

Durch Einsetzen von Gl. (157) in Gl. (155) ergibt sich für die Änderung des Integrals bei einer Änderung einer Koordinate x_B des Atoms B :

$$\frac{\partial I}{\partial x_B} = \sum_A \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_B} F(\vec{r}_j) + \sum_A \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_B} - \sum_{A,C} \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_C} F(\vec{r}_j) - \sum_{A,C} \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_C}. \quad (158)$$

Man kann nun zunächst die ersten beiden Terme aufsummieren und erhält den nicht translationsinvarianten Ausdruck

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x_B} \right)_{NI} = \sum_A \left[\sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_B} F(\vec{r}_j) + \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_B} \right], \quad (159)$$

der für alle Geometriekoordinaten x_B berechnet wird. Die letzten beiden Terme in Gl. (158)

beschreiben die Summe der Ableitungen nach den Bewegungen aller Kerne:

$$\begin{aligned} \sum_{A,C} \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_C} F(\vec{r}_j) + \sum_{A,C} \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_C} &= \sum_C \left[\sum_A \sum_{j \in A} \frac{\partial w_j}{\partial x_C} F(\vec{r}_j) + \sum_A \sum_{j \in A} w_j \frac{\partial F(\vec{r}_j)}{\partial x_C} \right] \\ &= \sum_C \left(\frac{\partial I}{\partial x_C} \right)_{NI}. \end{aligned} \quad (160)$$

Die Ableitung des Integrals ist also

$$\frac{\partial I}{\partial x_B} = \left(\frac{\partial I}{\partial x_B} \right)_{NI} - \sum_C \left(\frac{\partial I}{\partial x_C} \right)_{NI}. \quad (161)$$

Von jeder Komponente des nicht translationsinvarianten Zwischenergebnisses wird die Summe aller Komponenten abgezogen, was die Translationsinvarianz wieder herstellt und den Geometriegradienten des Integrals liefert.

C Gesamtenergien der berechneten Strukturen

Auf den folgenden Seiten werden die Gesamtenergien der berechneten Atome und Moleküle aufgeführt. Alle Angaben sind in Hartree. Die dazugehörigen Geometrien sind auf der beiliegenden CD-ROM als PDF-Datei und im XYZ-Format vorhanden, bzw. sind im Internet unter <http://www.langermann.net/diss/geo.html> abrufbar.

Atomenergien:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Element	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
H	–0,4998143178	–0,4998461348	–0,5021623262
O	–74,8979038310	–75,1783243260	–75,1812171960
S	–399,2144417665	–399,8786401102	–399,8491531815
I	–7224,7563551070	–7228,2354776626	–7227,5541087591
Tl	–21041,7169129484	–21048,9901407122	–21047,1441890340
Pb	–21729,7059086282	–21737,1020381791	–21735,2126558403
Bi	–22431,7933085630	–22439,2957205761	–22437,3505387589
Po	–23165,6130917525	–23173,2512599655	–23171,2592391639
At	–23901,8213901921	–23909,6078189184	–23907,5633990199
(113)	–53242,5764980310	–53261,5839068893	–53255,9999942859
(114)	–54732,7196905059	–54752,5165007903	–54746,6986698370
(115)	–56267,0321579152	–56287,7547215665	–56281,6533162383
(116)	–57832,4980807280	–57854,1949504551	–57847,8082490375
(117)	–59464,7389488993	–59487,5033365022	–59480,8011959213

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
H	–0,4998143176	–0,4998462846	–0,5021622741
O	–74,8978955566	–75,1783197906	–75,1812122801
S	–399,2139451878	–399,8782173493	–399,8487357360
I	–7222,1218467444	–7225,5872829327	–7224,9095245695
Tl	–20999,0831057534	–21006,1781645489	–21004,3671995479
Pb	–21681,5954307601	–21688,7763127186	–21686,9203997083
Bi	–22379,4937059540	–22386,7656421168	–22384,8628759839
Po	–23108,9785557064	–23116,3789128648	–23114,4323045460
At	–23840,2721373485	–23847,8534970395	–23845,8580949736
(113)	–52723,6135340662	–52740,6124132315	–52735,4564430152
(114)	–54173,6867840900	–54191,3483987642	–54185,9732525033
(115)	–55666,2680527615	–55684,6583547955	–55679,0449020454
(116)	–57188,1535840267	–57207,3693006743	–57201,5076347471
(117)	–58767,9248295508	–58788,0460260692	–58781,9124792617

Zu Tabelle 1, S. 32:

Energien der aus den analytischen Geometrieoptimierungen erhaltenen Strukturen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
I ₂	–14449,5137124345	–14456,5291177749	–14455,1600621772
TlH	–21042,2572436948	–21049,5696708619	–21047,7229067835
PbH	–21730,2447691431	–21737,6736783449	–21735,7768851651
PbO	–21804,6087681106	–21812,4389245751	–21810,5248884571
PbS	–22128,9711063677	–22137,1201790533	–22135,1837651834
Pb ₂	–43459,4189546977	–43474,2468096033	–43470,4561069480

Zu Tabelle 2, S. 34:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
TlH	–21042,2571423187	–21049,5696059868	–21047,7228245140
PbH	–21730,2446286368	–21737,6735560198	–21735,7767564328
BiH	–22432,3277904529	–22439,8817939058	–22437,9415542341
PoH	–23166,1579140406	–23173,8420423775	–23171,8469977923
AtH	–23902,3655173121	–23910,2007112559	–23908,1542175455

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
TlH	–20999,64309058678	–21006,77602314849	–21004,96507180228
PbH	–21682,14961303961	–21689,37277520429	–21687,51733327509
BiH	–22380,04158115524	–22387,36098920040	–22385,45858149610
PoH	–23109,53580580206	–23116,98386805832	–23115,03606936347
AtH	–23840,27213734850	–23847,85349703950	–23845,85809497361

Zu Tabelle 3, S. 35:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
(113)H	–53243,0926125145	–53262,1446500375	–53256,5625150872
(114)H	–54733,2194685456	–54753,0328206902	–54747,2016178273
(115)H	–56267,5614583165	–56288,3293665902	–56282,2325478514
(116)H	–57833,0242438574	–57854,7689178255	–57848,3787184325
(117)H	–59465,2626495448	–59488,0772967661	–59481,3783373424

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
(113)H	–52724,16528852695	–52741,20571332434	–52736,04888906895
(114)H	–54174,23212861741	–54191,93970000334	–54186,56447809909
(115)H	–55666,80615742280	–55685,24783230717	–55679,63433467502
(116)H	–57188,70004573258	–57207,96634245855	–57202,10333042101
(117)H	–58768,48353913469	–58788,63721731659	–58782,50285542208

Zu Tabelle 4, S. 37:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
TlI	–28266,5331272999	–28277,3276728900	–28274,7959707995
TlAt	–44943,5748237349	–44958,6789602631	–44954,7837791293
(113)(117)	–112707,3131093190	–112749,1347564600	–112736,8529842110
PbO	–21804,6062297830	–21812,4385938105	–21810,5242083760
PbS	–22128,9689058059	–22137,1188965685	–22135,1823270171

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
TlI	–28221,2988160441	–28231,8986517801	–28229,4052951471
TlAt	–44838,8679422642	–44853,5376715960	–44849,7293509962
(113)(117)	–111491,6111880100	–111528,7565062420	–111517,4641499820
PbO	–21756,5228142816	–21764,1543066421	–21762,2801157039
PbS	–22080,8852681239	–22088,8328889986	–22086,9366633702

Zu Tabelle 5, S. 38:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
TlCp	–21234,1238734737	–21242,7416411941	–21240,8831394119
Cp•	–192,3758924400	–193,6547107908	–193,6499154782

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
TlCp	–21191,51412306617	–21199,95236932903	–21198,12980200547
Cp•	–192,36412163648	–193,65399163789	–193,64992227116

Zu Tabelle 6, S. 39:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
PbH ₄	–21731,9142273472	–21739,4286531082	–21737,5299494720
PbH ₃ •	–21731,3333440213	–21738,8184637466	–21736,9176477209

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
PbH ₄	–21683,83357576006	–21691,14342273366	–21689,28576901865
PbH ₃ •	–21683,25238084613	–21690,53315640177	–21688,67467090714

Zu den Tabellen 7 und 8, S. 40:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
Minimum	–29756,7397571184	–29768,2489631476	–29765,6088498672
C_s -Struktur	–29756,6877255195	–29768,2137544281	–29765,5699664139

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
Minimum	–29701,8364386168	–29713,1082698070	–29710,5153854116
C_s -Struktur	–29701,6575420818	–29713,0687984553	–29710,4721385604

Zu Tabelle 9, S. 42:

Energien der zweikomponentigen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
(116)H ₂	–57833,5394118102	–57855,3324542457	–57848,9459508852
(116)F ₂	–58031,7446633535	–58054,3131473656	–58047,9169977963
(116)Cl ₂	–58756,0694442994	–58779,3182331132	–58772,8542248813
(116)Br ₂	–63077,9054255170	–63103,8485095512	–63096,8705515028
(116)I ₂	–72282,0849301175	–72310,8184740840	–72303,0658696876
(116)At ₂	–105636,1590740903	–105673,5197551985	–105663,0385731372
(116)(117) ₂	–176761,9404214203	–176829,2766149160	–176809,4881668044

Energien der skalarrelativistischen Rechnungen

Molekül	ZORA(MP)–HF	ZORA(MP)–BP86	ZORA(MP)–B3LYP
(116)H ₂	–57189,25456999458	–57208,56770908229	–57202,70266207559
(116)F ₂	–57387,36280801425	–57407,47571171438	–57401,59415456331
(116)Cl ₂	–58111,68176990618	–58132,47489610516	–58126,52775460538
(116)Br ₂	–62433,26880977699	–62456,75712303777	–62450,29428086874
(116)I ₂	–71632,46034080743	–71658,70768560638	–71651,47779485417
(116)At ₂	–104867,60460122870	–104901,99074956600	–104892,13083953365
(116)(117) ₂	–174724,03761500359	–174783,56719076934	–174765,42948406321

D Verwendete Basissätze

An dieser Stelle werden die verwendeten Basissätze kurz beschrieben. Die genauen Daten sind auf der beiliegenden CD-ROM als PDF-Datei und im TURBOMOLE-Format vorhanden, bzw. sind im Internet unter <http://www.langermann.net/diss/basis.html> abrufbar.

Basis 1

Die verwendeten Kontraktionskoeffizienten stammen aus 2c-ZORA(MP)-HF-Atomrechnungen mit sphärischer Elektronendichte.

I: (21s21p14d1f)/[15s17p14d1f], Kontraktionsschema {711.../3311.../111.../1}

Exponenten aus der Huzinaga-Klobukowski-Basis [55] mit einer zusätzlichen d -Funktion mit $\zeta=0,24041397$ als Polarisationsfunktion und einer zusätzlichen p -Funktion mit $\zeta=75000,0$, um die relativistische Kontraktion der p -Orbitale besser beschreiben zu können. Die steilsten drei p -Funktionen wurde zweimal kontrahiert, einmal für die Beschreibung der $p_{1/2}$ -Orbitale, einmal für die der $p_{3/2}$ -Orbitale.

Tl: (29s25p15d7f)/[22s19p15d7f], Kontraktionsschema {611.../4411.../111.../1111111}

Die Exponenten wurden mit einem Programm zur Basissatzoptimierung von van Wüllen [32] berechnet. Es wurden zwei steile p -Funktionen hinzugefügt, um die Kontraktion der Orbitale beschreiben zu können. Eine flache f -Funktion mit $\zeta=0,4$ wurde zur Polarisierung der d -Orbitale. Die steilsten vier p -Funktionen wurden zweimal kontrahiert, einmal für die Beschreibung der $p_{1/2}$ -Orbitale, einmal für die der $p_{3/2}$ -Orbitale.

Pb, Bi: (29s27p15d7f)/[22s21p15d7f], Kontraktionsschema {611.../4411.../111.../1111111}

Die Basen für Pb und Bi wurden nach dem gleichen Schema wie die Tl-Basis erzeugt.

Po, At: (25s25p15d11f)/[20s21p15d11f], Kontraktionsschema {611.../3311.../111.../111...}

Die Basen für Po und At wurden nach dem gleichen Schema wie die Tl-Basis erzeugt.

(113), (114), (115): (32s32p21d9f)/[24s24p17d9f],

Kontraktionsschema {711.../5511.../3311.../111...}

Die Basen für (113), (114) und (115) wurden nach dem gleichen Schema wie die Tl-Basis erzeugt. Zusätzlich wurden hier auch die d -Funktionen getrennt für $d_{3/2}$ - und $d_{5/2}$ -Orbitale kontrahiert. Der Exponent der f -Polarisationsfunktion ist $\zeta=0,3$.

(116), (117): (32s31p21d9f)/[25s25p17d9f], Kontraktionsschema {611.../4411.../3311.../111...}

Die Basen für (116) und (117) wurden nach dem gleichen Schema wie die Basen für (113), (114) und (115) erzeugt.

Basis 2 ist identisch zu Basis 1, nur stammen die Kontraktionskoeffizienten aus sphärischen 2c-ZORA(MP)-BP86-Rechnungen.

Basis 3 wird für die skalarrelativistischen Rechnungen verwendet und hat dieselben Exponenten wie die Basen 1 und 2, die Koeffizienten wurden aus 1c-ZORA(MP)–BP86-Rechnungen erhalten. Die p - und d -Funktionen sind selbstverständlich dabei nicht getrennt für $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ bzw. $d_{3/2}$ und $d_{5/2}$ kontrahiert.

Als Basis für Elemente mit $Z < 35$ (Br) wird, sofern nicht anders angegeben, Ahlrichs TZP-Basis verwendet [40], jedoch mit Kontraktionskoeffizienten aus 1c-ZORA(MP)–BP86-Atomrechnungen (TZzP, [32]). Für Brom wurde eine aus skalarrelativistischen ZORA(MP)–Rechnungen neu kontrahierte Huzinaga-Klobukowski-Basis verwendet (HKPz) [55, 32].

Literatur

- [1] A. Einstein: *Zur Elektrodynamik bewegter Körper*; *Ann. Physik* **17** 891 (1905).
- [2] E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung)*; *Ann. Physik* **79** 361 (1926).
- [3] E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung)*; *Ann. Physik* **79** 489 (1926).
- [4] E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung)*; *Ann. Physik* **80** 437 (1926).
- [5] E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung)*; *Ann. Physik* **81** 109 (1926).
- [6] W. Gordon: *Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie*; *Z. Phys.* **40** 117 (1926).
- [7] O. Klein: *Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips*; *Z. Phys* **41** 407 (1927).
- [8] P. A. M. Dirac: *The quantum theory of the electron*; *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **117** 610 (1928).
- [9] P. A. M. Dirac: *The quantum theory of the electron. Part II*; *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **118** 351 (1928).
- [10] P. A. M. Dirac: *Quantum Mechanics of Many Electron Systems*; *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **123** 714 (1929).
- [11] O. L. Keller Jr., C. W. Nestor Jr., T. A. Carlson und B. Fricke: *Predicted properties of the superheavy elements. II. Element 111, Eka-gold*; *J. Phys. Chem.* **77** 1806 (1973).
- [12] A. Rosén und D. E. Ellis: *Relativistic molecular calculations in the Dirac-Slater model*; *J. Chem. Phys.* **62** 3039 (1975).
- [13] L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen: *On the Dirac theory of spin 1/2 particle and its non-relativistic limit*; *Phys. Rev.* **78** 29 (1950).
- [14] M. Douglas und M. N. Kroll: *Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium*; *Ann. Phys.* **82** 89 (1974).
- [15] E. van Lenthe, E.-J. Baerends und J. G. Snijders: *Relativistic regular two-component Hamiltonians*; *J. Chem. Phys.* **99**(6) 4597 (1993).
- [16] E. van Lenthe, E.-J. Baerends und J. G. Snijders: *Relativistic total energy using regular approximations*; *J. Chem. Phys.* **101**(11) 9783 (1994).

- [17] S. Faas, J. G. Snijders, J. H. van Lenthe, E. van Lenthe und E.-J. Baerends: *The ZORA formalism applied to the Dirac-Fock equation*; *Chem. Phys. Letters* **246** 632 (1995).
- [18] C. van Wüllen: *Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomixs, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations*; *J. Chem. Phys.* **109**(2) 392 (1998).
- [19] C. van Wüllen: *Relativistic All-Electron Density Functional Calculations*; *J. Comp. Chem.* **20** 51 (1999).
- [20] C. van Wüllen: *Spin Densities in Two-Component Relativistic Density Functional Calculations: Noncollinear versus Collinear Approach*; *J. Comp. Chem.* **23** 779 (2001).
- [21] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Hättig, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis und H. Weiss: *TURBOMOLE, Quantum Chemistry Group, Universität Karlsruhe*; <http://www.turbomole.de>.
- [22] E. van Lenthe, J. G. Snijders und E.-J. Baerends: *The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules*; *J. Chem. Phys.* **105**(15) 6505 (1996).
- [23] E. van Lenthe, A. Ehlers und E.-J. Baerends: *Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects*; *J. Chem. Phys.* **110**(18) 8943 (1999).
- [24] K. G. Dyall und E. van Lenthe: *Relativistic regular approximations revisited: An infinite-order relativistic approximation*; *J. Chem. Phys.* **111**(4) 1366 (1999).
- [25] W. Klopper, J. H. van Lenthe und A. C. Hennum: *An improved ab initio relativistic zeroth-order regular approximation correct to order $1/c^2$* ; *J. Chem. Phys.* **113**(22) 9957 (2000).
- [26] J. Almlöf und O. Gropen: *Relativistic Effects in Chemistry*; in *Reviews in Computational Chemistry* (K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Hg.); Bd. 8; S. 203; VCH Publishers, Inc. (1996).
- [27] A. Wolf, M. Reiher und B. A. Hess: *Two-component methods and the generalised Douglas-Kroll transformation*; in *Relativistic Electronic Structure Theory* (P. Schwerdtfeger, Hg.); Bd. 1; Kap. 11, S. 622; Elsevier Science B.V. (2002).
- [28] B. A. Hess: *Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators*; *Phys. Rev. A* **33** 3742 (1986).

- [29] G. Jansen und B. A. Hess: *Revision of the Douglas-Kroll transformation*; *Phys. Rev. A* **39** 6016 (1989).
- [30] A. Wolf, M. Reiher und B. A. Hess: *The generalized Douglas-Kroll transformation*; *J. Chem. Phys.* **117**(20) 9215 (2002).
- [31] M. Dolg: *Relativistic Effective Core Potentials*; in *Relativistic Electronic Structure Theory* (P. Schwerdtfeger, Hg.); Bd. 1; Kap. 14, S. 793; Elsevier Science B.V. (2002).
- [32] C. van Wüllen: Unveröffentlichte Arbeit.
- [33] A. D. Becke: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*; *Phys. Rev. A* **38** 3098 (1988).
- [34] J. P. Perdew: *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*; *Phys. Rev. B* **33** 8822 (1986).
- [35] J. P. Perdew: *Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*; *Phys. Rev. B* **34** 7406 (1986).
- [36] A. D. Becke: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*; *J. Chem. Phys.* **98** 5648 (1993).
- [37] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr: *Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density*; *Phys. Rev. B* **37** 785 (1988).
- [38] T. Saue, V. Bakken, T. Enevoldsen, T. Helgaker, H. J. A. Jensen, J. Laerdahl, K. Ruud, J. Thyssen und L. Visscher: “*DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program* , Release 3.2 (2000)”.
- [39] H. P. Huber und G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand-Reinhold, New York (1979).
- [40] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs: *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*; *J. Chem. Phys.* **97**(4) 2571 (1992).
- [41] W. Liu, C. van Wüllen, Y. K. Han, Y. J. Choi und Y. S. Lee: *Spectroscopic constants of Pb and Eka-lead compounds: comparison of different approaches*; in *Advances in Quantum Chemistry*; Bd. 39; S. 325; Academic Press (2001).
- [42] W. Liu, C. van Wüllen, F. Wang und L. Li: *Spectroscopic constants of MH and M₂ (M=Tl, E113, Bi, E115): Direct comparison of four- and two-component approaches in the framework of relativistic density functional theory*; *J. Chem. Phys.* **116**(9) 3626 (2002).
- [43] Y. J. Choi, Y.-K. Han und Y. S. Lee: *The convergence of spin-orbit configuration interaction calculations for TlH and (113)H*; *J. Chem. Phys.* **115**(8) 3448 (2001).

- [44] Y. J. Choi und Y. S. Lee: *Spin-orbit density functional theory calculations for heavy metal monohydrides*; *J. Chem. Phys.* **119**(4) 2014 (2003).
- [45] C. Bae, Y. J. Choi und Y. S. Lee: *Two-component spin-orbit calculations for the hetero diatomic molecules TlAt and (113)(117) with relativistic effective core potentials*; *Chem. Phys. Letters* **375** 65 (2003).
- [46] M. Meyer, S. Krüger und N. Rösch: *A two-component variant of the Douglas-Kroll relativistic linear combination of Gaussian-type orbitals density-functional method: Spin-orbit effects in atoms and diatomics*; *J. Chem. Phys.* **115**(10) 4411 (2001).
- [47] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg und M. A. Bennett: *Low Valencies and Periodic Trends in Heavy Element Chemistry. A Theoretical Study of Relativistic Effects and Electron Correlation Effects in Group 13 and Period 6 Hydrides and Halides*; *J. Am. Chem. Soc.* **114** 7518 (1992).
- [48] C. van Wüllen: *Relativistic Density Functional Calculations on Small Molecules*; veröffentlichung geplant in *Relativistic Electronic Structure Theory* (P. Schwerdtfeger, Hg.); Bd. 2; Kap. 10; Elsevier Science B.V.
- [49] Y.-K. Han, C. Bae, S.-K. Son und Y. S. Lee: *Spin-orbit effects on the transactinide p-block element monohydrides MH (M=element 113-118)*; *J. Chem. Phys.* **112**(6) 2684 (2000).
- [50] H.-S. Lee, Y.-K. Han, M. C. Kim, C. Bae und Y. S. Lee: *Spin-orbit effects calculated by two-component coupled-cluster methods: test calculations on AuH, Au₂, TlH and Tl₂*; *Chem. Phys. Letters* **293** 97 (1998).
- [51] W. Liu, G. Hong, D. Dai, L. Li und M. Dolg: *The Beijing four-component density functional program package (BDF) and its application to EuO, EuS, YbO and YbS*; *Theor. Chem. Acc.* **96** 75 (1997).
- [52] P. Pykkö, M. Straka und T. Tamm: *Calculations on indium and thallium cyclopentadienyls. Metal-metal interactions and possible new species*; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 3441 (1999).
- [53] B. J. Drouin, P. A. Cassak, P. M. Briggs und S. G. Kukolich: *Determination of structural parameters for the half-sandwich compounds cyclopentadienyl thallium and cyclopentadienyl indium and indium quadrupole coupling for cyclopentadienyl indium using microwave spectroscopy*; *J. Chem. Phys.* **107** 3766 (1997).
- [54] Y.-K. Han, C. Bae und Y. S. Lee: *On the consistent definition of spin-orbit effects calculated by relativistic effective core potentials with one-electron spin-orbit operators: Comparison of spin-orbit effects for Tl, TlH, TlH₃, PbH₂, and PbH₄*; *J. Chem. Phys.* **110**(19) 9353 (1999).

- [55] S. Huzinaga und M. Klobukowski: *Well-tempered Gaussian Basis Set Expansions of Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions for Lithium Through Mercury*; *Theochem* **167** 1 (1988).

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Norbert Langermann

Geburtsdatum: 20. März 1974

Familienstand: verheiratet

Ausbildung

1981 – 1986

Besuch der Schinkel-Grundschule, Berlin-Charlottenburg

1986 – 1993

Besuch der Wald-Oberschule, Berlin-Charlottenburg

Juni 1993

Allgemeine Hochschulreife

Oktober 1993 – November 1994

Zivildienst am Universitätsklinikum Rudolf Virchow

Oktober 1994 – Juli 2000

Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin

Juli 2000

Abschluß des Studiums als Diplom-Chemiker

Oktober 2000 – Dezember 2003

wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Berlin im Arbeitskreis von Prof. Christoph van Wüllen